BAND 21 1. Heft

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift für deren Gesamtgebiet

Begründet von

F. Emich, F. Pregl, R. Strebinger

Redigiert von

F. EMICH, Graz / **A. FRIEDRICH**, Wien / **J. GÁNGL**, Wien / **J. KISSER**, Wien / **H. LIEB**, Graz
J. LINDNER, Innsbruck / **H. MOLISCH**, Wien
A. A. BENEDETTI-PICHLER, New York (for the USA. and Canada)

Unter Mitwirkung von

E. Abderhalden-Halle, H. K. Alber-New York, Y. Asahina-Tokio, G. Barger-Edinburgh, R. Berg-Königsberg, G. Bertrand-Paris, W. Biltz-Hannover, E. M. Chamot-Ithaca, A. Dadieu-Graz, G. Denigès-Bordeaux, J. Donau-Graz, J. Dubský-Brno, R. Eder-Zürich, S. Edlbacher-Basel, E. Egriwe-Riga, R. Ehrenberg-Göttingen, H. v. Euler-Stockholm, F. K. v. Faber-München, Th. v. Fellenberg-Bern, R. Fischer-Innsbruck, B. Flaschenträger-Zürich, F. Fuhrmann-Graz, M. Furter-Zürich, W. Geilmann-Hannover, G. Gorbach-Graz, W. C. de Graaf-Utrecht, F. Grassner-Ludwigshafen a. Rh., H. Gravestein-Delft, R. Grengg-Wien, E. Grünsteidl-Wien, F. L. Hahn-Quito, M. Haitinger-Wien, F. Haurowitz-Prag, K. Heller-Prag, F. Hernler-Innsbruck, J. Heyrovsky-Praha, L. van Itallie-Leiden, H. Jansch-Wien, S. Kakiuchi-Tokio, J. Kendall-Edinburgh, G. Klein-Heidelberg, P. D. C. Kley-Delft, F. Knoop-Tübingen, J. Knop-Brno, L. Kofler-Innsbruck, J. M. Kolthoff-Minneapolis, A. S. Komarowsky-Odessa, R. Lucas-Ludwigshafen a. Rh., G. Lunde-Stavanger, K. L. Maljaroff-Moskau, H. Mark-Wien, A. Martini-Rosario, J. W. Mathews-London, A. Miolati-Padova, R. Montequi-Santiago de Compostella, M. Nicloux-Strasbourg, J. B. Niederl-New York, C. J. van Nieuwenburg-Delft, W. Nonnenbruch-Prag, F. Paneth-London, J. K. Parnas-Lemberg, V. Patzelt-Wien, W. Pauli-Wien, E. Philippi-Innsbruck, D. Prianischnikow-Moskau, F. Rappaport-Wien, K. Rast-Leverkusen, F. E. Raurich-Sas-Madrid, L. Rosenthaler-Bern, O. Ruff-Breslau, K. Scharrer-Jena, H. Schmalfuß-Hamburg, E. Schmitz-Breslau, N. Schoorl-Utrecht, F. Schulz-Jena, C. Schwarz-Wien, Y. Shibata-Tokio, H. Siedentopf-Jena, E. v. Skramlik-Jena, D. D. van Slyke-New York, A. Soltys-Graz, E. Späth-Wien, E. Starkenstein-Prag, Z. Stary-Prag, M. Steiner-Stuttgart, W. Stepp-München, A. Stock-Karlsruhe, K. Thomas-Leipzig, A. Tschermak-Seysenegg-Prag, A. Tschirch-Bern, C. Urbach-Prag, A. Viehoever-Philadelphia, P. Wenger-Genève, C. Weygand-Leipzig, S. W. Winkler-Budapest, H. Winterstein-Istanbul, O. Wintersteiner-New York, M. K. Zacherl-Graz, F. Zaribnicky-Wien, R. Zeynek-Prag.

Offizielles Organ von

MICROCHEMICAL SOCIETY (USA. und Canada)

Inhaltsverzeichnis auf Seite IV.

Mikrochemie erscheint zwanglos, mindestens ein- bis zweimal im Vierteljahr, in Heften von verschiedenem Umfange. Etwa 3 Hefte bilden einen Band von ungefähr 30 Druckbogen.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1936

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach F. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach F. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach F. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

Printed in Austria

BAND 21 NEUE FOLGE / BAND XV 1936/37

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift für deren Gesamtgebiet

Offizielles Organ der MICROCHEMICAL SOCIETY (USA. und Canada)

Redigiert von

F. EMICH, Graz / **A. FRIEDRICH**, Wien / **J. GANGL**, Wien / **J. KISSER**, Wien / **H. LIEB**, Graz
J. LINDNER, Innsbruck / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz
A. A. BENEDETTI-PICHLER, New York, English Editor

Unter Mitwirkung von

E. Abderhalden-Halle, **H. K. Alber**-Philadelphia, **Y. Asahina**-Tokio, **G. Barger**-Edinburgh, **R. Berg**-Königsberg, **G. Bertrand**-Paris, **W. Biltz**-Hannover, **E. M. Chamot**-Ithaca, **Ch. Cimerman**-Genève, **A. Dadieu**-Graz, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský**-Brno, **R. Eder**-Zürich, **S. Edlbacher**-Basel, **E. Egriwe**-Riga, **R. Ehrenberg**-Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. v. Faber**-München, **Th. v. Fellenberg**-Bern, **R. Fischer**-Innsbruck, **B. Flaschenträger**-Zürich, **F. Fuhrmann**-Graz, **M. Furter**-Zürich, **W. Geilmann**-Hannover, **J. Gicklhorn**-Prag, **G. Gorbach**-Graz, **W. C. de Graaf**-Utrecht, **F. Grassner**-Ludwigshafen a. Rh., **H. Gravestein**-Delft, **R. Grengg**-Wien, **E. Grünsteidl**-Wien, **M. Haitinger**-Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**-Prag, **F. Hernler**-Innsbruck, **J. Heyrovsky**-Praha, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **G. Klein**-Heidelberg, **P. D. C. Kley**-Delft, **F. Knoop**-Tübingen, **J. Knop**-Brno, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **A. S. Komarowsky**-Odessa, **A. Lacourt**-Bruxelles, **R. Lucas**-Ludwigshafen a. Rh., **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **H. Mark**-Wien, **A. Martini**-Rosario, **J. W. Mathews**-London, **A. Miolati**-Padova, **R. Montequi**-Santiago de Compostella, **M. Nicloux**-Strasbourg, **J. B. Niederl**-New York, **W. Nonnenbruch**-Prag, **F. Paneth**-London, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **P. Pratesi**-Bologna, **D. Prianischnikow**-Moskau, **F. Rappaport**-Wien, **K. Rast**-Leverkusen, **F. E. Raurich**-Sas-Madrid, **F. Reuter**-Wien, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **K. Scharrer**-Jena, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **E. Späth**-Wien, **E. Starkenstein**-Prag, **Z. Stary**-Prag, **M. Steiner**-Stuttgart, **W. Stepp**-München, **A. Stock**-Karlsruhe, **K. Thomas**-Leipzig, **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **C. Urbach**-Prag, **A. Viehoever**-Philadelphia, **P. Wenger**-Genève, **C. Weygand**-Leipzig, **S. W. Winkler**-Budapest, **H. Winterstein**-Istanbul, **O. Wintersteiner**-New York, **M. K. Zacherl**-Graz, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Mit 56 Abbildungen im Text, 8 Tafeln und zahlreichen Tabellen.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1937

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung vorbehalten.

INHALTSVERZEICHNIS.

A. ORIGINALABHANDLUNGEN.

Seite

ALIMARIN, J. P., und B. N. IWANOFF-EMIN, Kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Germanium 1

ANBROCH, Z. A. siehe KORENMAN, I. M. und Z. A. ANBROCH.

BENEDETTI-PICHLER, A. A. and W. F. SPIKES, A Note on Confirmatory Tests for Beryllium and Gallium 268

BENTLEY, G. T., and P. L. KIRK, Quantitative Drop Analysis. VI. Total Nitrogen by Diffusion 260

BENTLEY, G. T., siehe KIRK, P. L. and G. T. BENTLEY.

BOTEZATU, M., siehe SUMULEANU, C. et M. BOTEZATU.

CUNNINGHAM, B., M. MACINTYRE and P. L. KIRK, The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. III. Copper Salts 245

DAVIDSON, CH., siehe GIRAGOSSINTZ, G., CH DAVIDSON and P. L. KIRK.

FRITZ, H., Über einige neue Ausführungsformen der Elektro-Tüpfelanalyse 47

GIRAGOSSINTZ, G., CH. DAVIDSON and P. L. KIRK, The Micro Determination of Blood Sugar by Ceric Sulfate Titration 21

HACKL, O., Mikro-Prüfung von Silikaten auf Eisenoxydul und -oxyd . . 224

HATZ, E. B., Kolorimetrische Bestimmungen mit Hilfe des LANGE-ROTH-schen Photometers. I. 38

HERNLER, F. und R. PFENINGBERGER, Elektroanalyse mit kleinen Substanzmengen 116

HYNES, W. A., siehe MALKO, M. G., L. K. YANOWSKI and W. A. HYNES, bzw. WINKLEY, J. H., L. K. YANOWSKI and W. A. HYNES.

ILLARIONOW, W. W. und I. S. KOGAN, Mikrokolorimetrische Methode zur Bestimmung der Azidität von fetten Ölen 11

IWANOFF-EMIN, B. N., siehe ALIMARIN, J. P. und B. N. IWANOFF-EMIN.

KIRK, P. L., and G. T. BENTLEY, Quantitative Drop Analysis. V. Determination of Iron in Simple and Biological Media 250

KIRK, P. L., siehe GIRAGOSSINTZ, G., CH. DAVIDSON and P. L. KIRK.

KIRK, P. L., siehe CUNNINGHAM, B., M. MACINTYRE and P. L. KIRK, bzw. BENTLEY, G. T., and P. L. KIRK.

KOGAN, I. S., siehe ILLARIONOW, W. W. und I. S. KOGAN.

KORENMAN, I. M., Über einige Mikroreaktionen 17

KORENMAN, I. M., und Z. A. ANBROCH, Über die Mikrobestimmung von Antimon, Arsen, Jodiden und Rhodaniden durch direkte Titration mit Kaliumjodat 60

Seite

Koslowsky, M. T. und A. J. Penner, Über die mikrochemische Reaktion auf Blausäure mit Alloxan und verschiedenen Aminen 82

Kuhlberg, L., Eine neue hochempfindliche Tüpfelreaktion auf Cer . . 35

Lohaus, H. und M. Steiner, Die Kennzeichnung der isomeren Piperinsäuren mittels mikrochemischer Methodik 159

MacIntyre, M., siehe Cunningham, B., M. MacIntyre, and P. L. Kirk.

Malko, M. G., L. K. Yanowski and W. A. Hynes, A Qualitative Microscopic Differentiation between Chromate and Dichromate Ions . 57

Nieuwenburg, C. J. van, Warum und wann Mikrochemie? 184

Orinick, M. T., siehe Zerbey, M. E., M. T. Orinick and M. L. Willard.

Penner, A. J., siehe Koslowsky, M. T. und A. J. Penner.

Pfeningberger, R., siehe Hernler, F. und R. Pfeningberger.

Rank, V., Über den Einfluß der Ablaufzeit und des Nachlaufes auf die Messungen mit Büretten 231

Rosenthaler, L., Kleine mikrochemische Beiträge, XIV 215

Roth, H., Mikro-Bestimmung des Rubidiums und Caesiums in organischen Verbindungen 227

Russanow, A. K., Über eine Mikro-Bohrmaschine zur Abscheidung der Einschlüsse in den Schliffen 98

Spikes, W. F., siehe Benedetti-Pichler, A. A. and W. F. Spikes.

Steiner, M., siehe Lohaus, H. und M. Steiner.

Stodola, F. H., Micro Determination of Hydroxyl- and Amino Groups . 180

Sumuleanu, C. et M. Botezatu, Le Microdosage Colorimétrique du Sodium dans les Eaux Minérales 68

Sumuleanu, C. et M. Botezatu, Le Microdosage Direct de l'Acide Borique dans les Eaux Minérales 75

Surmatis, J. D. and M. L. Willard, Le Microscopic Tests for Amino Acids 167

Thomson, Th. A., Coloroscopic Investigations 209

Willard, M. L., siehe Surmatis, J. D. and M. L. Willard, bzw. Zerbey, M. E., M. T. Orinick and M. L. Willard.

Winkley, J. H., L. K. Yanowski and W. A. Hynes, A Systematic Semimicro Procedure for the Qualitative Analysis of the Commoner Cations 102

Wunderly, Ch., Nephelometrische Mikrobestimmung des antitryptischen Titers 88

Yanowski, L. K., siehe Malko, M. G., L. K. Yanowski and W. A. Hynes, bzw. Winkley, J. H., L. K. Yanowsky and W. A. Hynes.

Zerbey, M. E., M. T. Orinick and M. L. Willard, Comperative Microscopic Tests of Anabasine and its Related Compounds, its Purification, and some Physical Constants 171

B. NEUERUNGEN AUF DEM GEBIETE DES MIKROCHEMISCHEN APPARATEWESENS

Backeberg, O. G., A Modified Mariotte Flask for the Pregl C—H Determination 135

Seite

JENAER GLASWERK, SCHOTT & GEN., Über einen neuen Heizkörper für den Mikroexsikkator nach PREGL 131

YOUNG, J. W., A Micro Distillation Apparatus 133

C. SAMMELREFERAT.

KIRIGIN-MARDEGANI, J., siehe PAVELKA, F. und J. KIRIGIN-MARDEGANI.

PAVELKA, F. und J. KIRIGIN-MARDEGANI, Physikalische Methoden. II: Die Dielektrizitätskonstante. II. Teil 273

D. MITTEILUNGEN ÜBER VORTRÄGE MIKROCHEMISCHEN INHALTS 138, 298

E. AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN 147, 305

F. BÜCHERSCHAU 150, 308

G. VARIA 156, 323

BEIHEFT:

LITERATURNACHWEIS MIKROCHEMISCHER ARBEITEN.
ERSCHEINUNGEN DES JAHRES 1936.
ERSTER TEIL.

SACHREGISTER.

MIKROCHEMIE, BAND XXI (1936/37)

UND SONDERBAND:

MOLISCH-FESTSCHRIFT (1936).

(Die *kursiv* gedruckten Schlagwörter betreffen Referate.)

Seite

Ablaufzeit, Über den Einfluß der Ablaufzeit und des Nachlaufes auf die Messungen mit Büretten (V. Rank) 231

Acetoin, Gravimetrische Mikrobestimmung von Acetoin und Diacetyl (R. Kunze). **Molisch-Festschrift** 279

Acetyl, Erfahrungen aus der Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse (H. Lieb und A. Soltys). **Molisch-Festschrift** 290

Alantolakton, Der Nachweis des Alantolaktons in Radix Enulae (R. Fischer und H. Ehrlich). **Molisch-Festschrift** 103

Aldehyde, Kleine mikrochemische Beiträge, XIV (L. Rosenthaler) . 215

Allotropie der chemischen Elemente und die Ergebnisse der Röntgenographie (M. C. Neuburger) 320

Aluminium, Studies in Qualitative Separations on a Micro Scale. II. Separations in the Ammonium Sulfide Group (A. A. Benedetti-Pichler and W. F. Spikes). **Molisch-Festschrift** 3

Aluminium-Chrom-Gruppe, On Methods of Separation in the Aluminum-Chromium-Group (A. A. Benedetti-Pichler and W. F. Spikes). **Molisch-Festschrift** 36

Amino-Gruppen, Micro Determination of Hydroxyl- and Amino Groups (F. H. Stodola) 180

Aminosäuren, Microscopic Tests for Amino Acids (J. D. Surmatis and M. L. Willard) 167

Aminosäuren, The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. III. Copper Salts (B. Cunningham, M. MacIntyre and P. L. Kirk) 245

Ammoniumsulfid-Gruppe, Studies in Qualitative Separations on a Micro Scale. II. Separations in the Ammonium Sulfide Group (A. A. Benedetti-Pichler and W. F. Spikes). **Molisch-Festschrift** 3

Seite

Anabasin, Comparative Microscopic Tests of Anabasine and its Related Compounds, its Purification, and some Physical Constants (M. E. Zerbey, M. T. Orinick and M. L. Willard) 171

Analyse, Qualitative, Gang der qualitativen Analyse anorganischer Stoffe in schematischer Darstellung (S. W. Souci) 152

Analyse, Qualitative, Semi-Micro Qualitative Analysis (C. J. Engelder) 311

Analyse, Quantitative, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. I. Teil (R. Strebinger) 312

Analysenverfahren, Physikalische, Anwendung physikalischer Analysenverfahren in der Chemie (P. Wulff) 313

Antimon, Über die Mikrobestimmung von Antimon, Arsen, Jodiden und Rhodaniden durch direkte Titration mit Kaliumjodad (I. M. Korenman und Z. A. Anbroch) 60

Antipyrin, Kleine mikrochemische Beiträge, XIV (L. Rosenthaler) . . 215

Antitryptischer Titer, Nephelometrische Mikrobestimmung des antitryptischen Titers (Ch. Wunderly) 88

Apfelsäure, On the Detection of Malic Acid by means of Brucine (C. J. van Nieuwenburg and L. M. Brobbel). **Molisch-Festschrift** 338

Arsen, Über die Mikrobestimmung von Antimon, Arsen, Jodiden und Rhodaniden durch direkte Titration mit Kaliumjodad (I. M. Korenman und Z. A. Anbroch) 60

Azidität von fetten Ölen, Mikrokolorimetrische Methode zur Bestimmung der Azidität von fetten Ölen (W. W. Illarionow und I. S. Kogan) 11

Azoxyverbindungen, Die Azoxyverbindungen (E. Müller) 154

Baptisin, Zum Nachweis des Baptisins in Radix Baptisiae (R. Fischer und H. Ehrlich). **Molisch-Festschrift** 99

Basen, Zur Mikrotitration sehr schwacher Basen (J. Mika). **Molisch-Festschrift** 319

Basen, Kleine mikrochemische Beiträge. XIV. (L. Rosenthaler) . . 215

Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, Kurze Anleitung zur Orientierung in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie (bearbeitet von F. Richter) 154

Beryllium, On Methods of Separation in the Aluminum-Chromium-Group (A. A. Benedetti-Pichler and W. F. Spikes). **Molisch-Festschrift** 36

Beryllium, A Note on Confirmatory Tests for Beryllium and Gallium (A. A. Benedetti-Pichler and W. F. Spikes) 268

Betulin, Histochemische Notizen über das Betulin (M. Steiner). **Molisch-Festschrift** 405

Blausäure, Über die mikrochemische Reaktion auf Blausäure mit Alloxan und verschiedenen Aminen (M. T. Koslowsky und A. J. Penner) 82

Seite

Blei, Die Bestimmung kleiner Bleimengen in Milch (J. Gangl und E. Liedl). **Molisch-Festschrift** 147

Blei, Nachweis der Schwermetalle in den Pflanzen und die Methode der Chromospodogramme (S. Prát). **Molisch-Festschrift** 342

Blutzucker, The Microdetermination of Blood Sugar by Ceric Sulfate Titration (G. Giragossintz, Ch. Davidson and P. L. Kirk) . . 21

Borsäure, Der Nachweis kleiner Mengen Borsäure im Glas (H. Gravestein und A. W. F. Middelberg). **Molisch-Festschrift** 154

Borsäure, Le Microtitrage direct de l'Acid Borique dans les Eaux Minérales (C. Sumuleanu et M. Botezatu) 75

Caesium, Mikro-Bestimmung des Rubidiums und Caesiums in organischen Verbindungen (H. Roth) 227

Carotin, Zur Carotinbestimmung in kleinsten Blutmengen (W. Halden und G. K. Unger). **Molisch-Festschrift** 194

Cer, Eine neue hochempfindliche Tüpfelreaktion auf Cer (L. Kuhlberg) 35

Chemie, Anorganische, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie 308

Chemie, Organische, Übersichtstafeln der organischen Chemie mit Sachverzeichnis und Erläuterungen (R. Pummerer) 155

Chemie, Organische, Organische Chemie (W. Schlenk) 312

Chemie und Physik, Handbook of Chemistry and Physics (Ch. D. Hodgman) 317

Chemisch-praktische Übungen, Leitfaden der chemisch-praktischen Übungen (L. Sternhagen) 321

Chlorophyll (H. Fischer). **Molisch-Festschrift** 67

Chloroplasten, Doppelbrechung und Grana der Chloroplasten (F. Weber). **Molisch-Festschrift** 447

Cholesterin, Kolorimetrische Bestimmung mit Hilfe des Lange-Roth'schen Photometers (E. B. Hatz) 38

Chrom, Studies in Qualitative Separations on a Micro Scale. II. Separations in the Ammonium Sulfide Group (A. A. Benedetti-Pichler and W. F. Spikes). **Molisch-Festschrift** 3

Chrom, Coloroscopic Investigations (Th. A. Thomson) 209

Chrom-Gruppe, On Methods of Separation in the Aluminium-Chromium Group (A. A. Benedetti-Pichler and W. F. Spikes). **Molisch-Festschrift** 36

Chromat- und Dichromat-Ionen, A Qualitative Microscopic Differentiation between Chromate- and Dichromate-Ions M. G. Malko, L. K. Yanowski and W. Hynes) 57

Chromosomen, Beobachtungen an Chromosomen im Dunkelfeld und im ultravioletten Licht (H. Hellström und H. v. Euler). **Molisch-Festschrift** 209

Diacetyl, Gravimetrische Mikrobestimmung von Acetoin und Diacetyl (R. Kunze). **Molisch-Festschrift** 279

Seite

Dielektrizitätskonstante, Physikalische Methoden II: Die Dielektrizitätskonstante. II. Teil. Sammelreferat (F. Pavelka und J. Kirigin-Mardegani) 273

Drogenaschen, Über die Zusammensetzung von Drogenaschen II. (L. Rosenthaler und G. Beck). **Molisch-Festschrift** 366

Druckregler für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung, Ein neuer Druckregler für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung (H. Roth). **Molisch-Festschrift** 373

Eisen, Über Eisenspeicherung bei Blaualgen (V. Vouk). **Molisch-Festschrift** 439

Eisen, Über einige Mikroreaktionen (I. M. Korenman) 17

Eisen, Quantitative Drop Analysis. V. Determination of Iron in Simple and Biological Media (P. L. Kirk and G. T. Bentley) 250

Eisenoxyd, Mikro-Prüfung von Silikaten auf Eisenoxydul und -oxyd (O. Hackl) 224

Eisenoxydul, Mikro-Prüfung von Silikaten auf Eisenoxydul und -oxyd (O. Hackl) 224

Ekacaesium, Versuche zur Auffindung von Ekacaesium (K. Heller und A. Mayer). **Molisch-Festschrift** 201

Elektroanalyse, Elektroanalyse mit kleinen Substanzmengen I. (F. Hernler und R. Pfeningberger) 116

Elektrolyse, Abscheidung kleiner Metallmengen aus großem Flüssigkeitsvolumen durch Elektrolyse (F. Hernler und R. Pfennigberger). **Molisch-Festschrift** 218

Elektro-Tüpfelanalyse, Die Anwendung der elektrolytischen Gleichrichtung von Wechselstrom in der Elektro-Tüpfelanalyse (H. Fritz). **Molisch-Festschrift** 125

Elektro-Tüpfelanalyse, Über einige neue Ausführungsformen der Elektro-Tüpfelanalyse (H. Fritz) 47

Gallium, Studies in Qualitative Separations on a Micro Scale. II. Separations in the Ammonium Sulfide Group (A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes). **Molisch-Festschrift** 3

Gallium, A Note on Confirmatory Tests for Beryllium and Gallium (A. A. Benedetti-Pichler and W. F. Spikes) 268

Gärungsalkohole, Preßhefe und Gärungsalkohole, dargestellt an Hand der Patent- und Fach-Weltliteratur 1914—1935 (F. Wagner) . . 315

Germanium, Kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Germanium (I. P. Alimarin und B. N. Iwanoff-Emin) 1

Gesamtstickstoff, Qantitative Drop Analysis. VI. Total Nitrogen by Diffusion (G. T. Bentley and P. L. Kirk) 260

Gleichrichtung von Wechselstrom, Die Anwendung der elektrolytischen Gleichrichtung von Wechselstrom in der Elektro-Tüpfelanalyse (H. Fritz). **Molisch-Festschrift** 125

Glutathion, Bestimmung des Glutathiongehaltes medizinisch angewandter Trockenhefen (Th. Sabalitschka). **Molisch-Festschrift** 387

Seite

Gold, Über einige Mikroreaktionen (I. M. Korenman) 17

Gold, Elektroanalyse mit kleinen Substanzmengen (F. Hernler und R. Pfeningberger) 116

Halogen, Erfahrungen aus der Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse (H. Lieb und A. Soltys). **Molisch-Festschrift** 290

Haltbarkeit von Titriersäuren und Titrierlaugen, Über die Haltbarkeit von Titriersäuren und Titrierlaugen. Verwendung von Kupferflaschen (J. Lindner). **Molisch-Festschrift** 301

Harnsäure, Kolorimetrische Bestimmungen des mit Hilfe des Lange-Rothschen Photometers. I. (E. B. Hatz) 38

Holzreaktionen, Versuche zur Haltbarmachung der gebräuchlichsten Holzreaktionen (K. Lohwag). **Molisch-Festschrift** 314

Hormone, Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung. I. Teil (H. Bredereck) 318

Hydroxyl-Gruppen, Micro Determination of Hydroxyl- and Amino-Groups (F. H. Stodola) 180

Jodid, Über die Mikrobestimmung von Antimon, Arsen, Jodiden und Rhodaniden durch direkte Titration mit Kaliumjodat (I. M. Korenman und Z. A. Anbroch) 60

Kaffeesäure, Kleine mikrochemische Beiträge. XIV. (L. Rosenthaler) 215

Kaffein, Contribution à la Microchimie des Méthylxanthides (Caféine, Théobromine, Théophilline) (G. Denigès). **Molisch-Festschrift** 52

Kalium, Zur mikrokolorimetrischen Bestimmung des Kaliums in Pflanzenaschen (J. Fischer). **Molisch-Festschrift** 418

Kalziumoxalatanhäufung in stärkereichen Zellen bei *Tradescantia fluminensis* (O. Werner). **Molisch-Festschrift** 452

Kationen, Gewöhnliche, A Systematic Semimicro Procedure for the Qualitative Analysis of the Commoner Cations (J. H. Winkley, L. K. Yanowski and W. A. Hynes) 102

Kobalt, Coloroscopic Investigations (Th. A. Thomson) 209

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, Über Verfeinerung der Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung durch verbesserte Wägetechnik (A. Friedrich und H. Sternberg). **Molisch-Festschrift** 118

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, Erfahrungen aus der Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse (H. Lieb und A. Soltys). **Molisch-Festschrift** 290

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung, A Modified Mariotte Flask for the Pregl C-H Determination (O. G. Backeberg) 135

Koloroskopische Untersuchungen, Coloroscopic Investigations (Th. A. Thomson) 209

Kupfer, The Detection of Copper with Phenolphthalin-Cyanide Reagent (I. M. Kolthoff and J. J. Lingane). **Molisch-Festschrift** 274

Kupfer, Nachweis der Schwermetalle in den Pflanzen und die Methode der Chromospodogramme (S. Prát). **Molisch-Festschrift** 342

Seite

Kupfer, Über einige Mikroreaktionen (I. M. Korenman) 17
Kupfer, Elektroanalyse mit kleinen Substanzmengen. I. (F. Hernler und R. Pfeningberger) 116
Kupfer, Coloroscopic Investigations (Th. A. Thomson) 209
Kupfer, Kleine mikrochemische Beiträge, XIV. (L. Rosenthaler) . . 215
Kupfersalz, The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. III. Copper Salts (B. Cunningham, M. MacIntyre and P. L. Kirk) 245
Lange-Roth'scher Photometer, Kolorimetrische Bestimmungen mit Hilfe des Lange-Roth'schen Photometers. I. (E. B. Hatz) 38
Limnologie, Die Bedeutung der Mikrochemie für die limnologische Forschung (F. Ruttner). **Molisch-Festschrift** 379
Magnesium, Über Ausführung mikrochemischer Reaktionen (W. Böttger). **Molisch-Festschrift** 42
Mangan, Coloroscopic Investigations (Th. A. Thomson) 209
Mariotte Flasche, A Modified Mariotte Flask for the Pregl C-H Determination (O. G. Backeberg) 135
Medizin und Chemie, Abhandlungen aus den Medizin.-chem. Forschungsstätten der I. G. Farbenindustrie A.-G., Bd. 3 319
Metallmengen, Kleine, Abscheidung kleiner Metallmengen aus großem Flüssigkeitsvolumen (F. Hernler und R. Pfenigberger). **Molisch-Festschrift** 218
Methoxyl, Erfahrungen aus der Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse (H. Lieb und A. Soltys). **Molisch-Festschrift** 290
Methylxanthide, Contribution à la Microchimie des Méthylxanthides (Caféine, Théobromine, Théophylline) (G. Denigès). **Molisch-Festschrift** 52
Mikroanalyse, Quantitative organische, Erfahrungen aus der Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse (H. Lieb und A. Soltys). **Molisch-Festschrift** 290
Mikro-Bohrmaschine, Über eine Mikro-Bohrmaschine zur Abscheidung der Einschlüsse in den Schliffen (A. K. Russanow) 98
Mikrochemie, „Warum und wann Mikrochemie?" (C. J. van Nieuwenburg) 184
Mikro-Destillationsapparat, A Micro Distillation Apparatus (J. W. Young) 133
Mikroexsikkator, Über einen neuen Heizkörper für den Mikroexsikkator nach Pregl (Jenaer Glaswerk, Schott & Gen.) 131
Minerva, Jahrbuch der gelehrten Welt. (Hrsg. v. G. Lüdtke) . 152
Molekulargewichtsbestimmung, Erfahrungen aus der Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse (H. Lieb und A. Soltys) **Molisch-Festschrift** 290
Mooskapsel mit acrosyncarpia controversa aus der Hohen Tatra (I. Györffy). **Molisch-Festschrift** 191
Nachlauf, Über den Einfluß der Ablaufzeit und des Nachlaufes auf die Messungen mit Büretten (V. Rank) 231

Seite

α-Naphthol, Kleine mikrochemische Beiträge. XIV. (L. Rosenthaler) 215

Natrium, Le Microdosage colorimétrique du Sodium dans les Eaux Minérales (C. Sumuleanu et M. Botezatu) 68

Naturstoffe mit Phenanthrenstruktur, The Chemistry of Natural Products Related to Phenanthrene (L. F. Fieser) 313

New York Section der American Chemical Society, Mikrochemisches Symposium der New Yorker Section der American Chemical Society und angegliederter örtlicher chemischer Vereinigungen 299

Nickel, Studies in Qualitative Separations on a Micro Scale. II. Separations in the Ammonium Sulfide Group (A. A. Benedetti-Pichler and W. F. Spikes). **Molisch-Festschrift** 3

Nickel, Nachweis der Schwermetalle in den Pflanzen und die Methode der Chromospodogramme (S. Prát). **Molisch-Festschrift** 342

Nickel, Über einige Mikroreaktionen (I. M. Korenman) 17

Ninhydrinprobe, Anwendung der Tüpfelreaktion bei der Ausführung der Ninhydrinprobe (E. Abderhalden). **Molisch-Festschrift** 1

Normalschliff beim Mikro-Kjeldahl-Apparat, Über die Anwendung des Normalschliffes beim Mikro-Kjeldahl-Apparat (J. Unterzaucher). **Molisch-Festschrift** 436

Öle, Mikrokolorimetrische Methode zur Bestimmung der Azidität von fetten Ölen (W. W. Illarionow und I. S. Kogan) 11

Permeabilitätsunterschiede in verschiedenen Geweben einer Pflanze und ihre vermutlichen chemischen Ursachen (K. Höfler). **Molisch-Festschrift** 224

Pfeffer, Über eine neue mikrostatistische Methode zum Nachweis von Verfälschung pulveriger Substanzen, dargestellt an der Verfälschung von gemahlenem schwarzen Pfeffer mit Pfefferschalen. I. (E. Grünsteidl und T. Stobiecki). **Molisch-Festschrift** 164

p_H-Messung, Zur Mikro-p_H-Messung mit Chinhydron (F. Führmann). **Molisch-Festschrift** 130

Pharmakognostische Untersuchungen, Leitfaden für die pharmakognostischen Untersuchungen im Unterricht und in der Praxis (R. Wasicky) 310

Phenole, Der mikrochemische Nachweis zwei- und dreiwertiger Phenole mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (J. Kisser und J. Kondo). **Molisch-Festschrift** 259

p-Phenylendiamin, Kleine mikrochemische Beiträge. XIV. (L. Rosenthaler) 215

Phosphatbestimmung im Blut, Kolorimetrische Bestimmungen mit Hilfe des Lange-Roth'schen Photometers. I. (E. B. Hatz) 38

Photochemie, Allgemeine Photochemie (J. Plotnikow) 150

Photographie und Forschung. Die Kontax-Photographie in der Wissenschaft. Heft 8 (Zeiss-Ikon A.-G., Dresden) 321

Pikrolonsäure-Kristalle, Über höher schmelzende Kristalle aus Pikrolonsäure-Lösungen (L. Kofler und F. A. Müller). **Molisch-Festschrift** 271

Seite

Piperinsäure, Die Kennzeichnung der isomeren Piperinsäure mittels mikrochemischer Methodik (H. Lohaus und M. Steiner) 159

Präparative Behandlung kleiner Substanzmengen, Notizen zur präparativen Behandlung kleiner Substanzmengen (A. Soltys). **Molisch-Festschrift** 393

Preßhefe und Gärungsalkohole, dargestellt an Hand der Patent- und Fach-Weltliteratur 1914—1935 (F. Wagner) 315

Quecksilber, Elektroanalyse mit kleinen Substanzmengen (F. Hernler und R. Pfeningberger) 116

Quecksilber, Coloroscopic Investigations (Th. A. Thomson) 209

Rhodanid, Über die Mikrobestimmung von Antimon, Arsen, Jodiden und Rhodaniden durch direkte Titration mit Kaliumjodat (I. M. Korenman und Z. A. Anbroch) 60

Röntgenographie, Die Allotropie der chemischen Elemente und die Ergebnisse der Röntgenographie (M. C. Neuburger) 320

Rubidium, Mikro-Bestimmung des Rubidiums und Caesiums in organischen Verbindungen (H. Roth) 227

Salpeterige Säure, Kleine mikrochemische Beiträge, XIV. (L. Rosenthaler) 215

Samen, Mikrochemische Analyse von Samen ohne Verlust ihrer Keimfähigkeit (N. N. Iwanoff). **Molisch-Festschrift** 243

Schwefel, Über einige Mikroreaktionen (I. M. Korenman) 17

Schwermetalle, Nachweis der Schwermetalle in den Pflanzen und die Methode der Chromospodogramme (S. Prát). **Molisch-Festschrift** 342

Silber, Kleine mikrochemische Beiträge, XIV. (L. Rosenthaler) . . 215

Silberhalogenid, Über Ausführung mikrochemischer Reaktionen (W. Böttger). **Molisch-Festschrift** 42

Silikate, Mikro-Prüfung von Silikaten auf Eisenoxydul und -oxyd (O. Hackl) 224

Stickstoff, Erfahrungen aus der Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse (H. Lieb und A. Soltys). **Molisch-Festschrift** 290

Stickstoff-Bestimmung von Diazokörpern (H. Roth). **Molisch-Festschrift** 375

Stickstoffdioxyd, Über einige Mikroreaktionen (I. M. Korenman) . . . 17

Theobromine, Contribution à la Microchimie des Méthylxanthydes (Caféine, Théobromine, Théophylline) (G. Denigès). **Molisch-Festschrift** 52

Theophyllin, Contribution à la Microchimie des Méthylxanthides (Caféine, Théobromine, Théophylline) (G. Denigès). **Molisch-Festschrift** 52

Thionalid, Mikroanalytische Verwendung des „Thionalids" (R. Berg, E. S. Fahrenkamp und W. Roebling). **Molisch-Festschrift** 42

Titriersäuren und Titrierlaugen, Über die Haltbarkeit von Titriersäuren und Titrierlaugen. Verwendung von Kupferflaschen (J. Lindner). **Molisch-Festschrift** 301

Uran, On Methods of Separation in the Aluminium-Chromium Group (A. A. Benedetti-Pichler and W. F. Spikes). **Molisch-Festschrift** 36

Seite

Verbindungen bei A. Martini-Reaktionen, Konstitution der Verbindungen, die bei den Mikroreaktionen nach Ardoino Martini entstehen (J. V. Dubský und A. Langer). **Molisch-Festschrift** 59

Verfälschung pulveriger Substanzen, Über eine neue mikrostatistische Methode zum Nachweis von Verfälschungen pulveriger Substanzen, dargestellt an der Verfälschung von gemahlenem schwarzen Pfeffer mit Pfefferschalen. I. (E. Grünsteidl und T. Stobiecki). **Molisch-Festschrift** 164

Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung. I. Teil (H. Bredereck) 318

Wasserstoffionenkonzentration, Kolorimetrische Bestimmungen mit Hilfe des Lange-Roth'schen Photometers. I. (E. B. Hatz) 38

Zellulose, Über die optische Unterscheidung der verschiedenen Zellulosearten (A. Frey-Wyssling). **Molisch-Festschrift** 106

Zink, On Methods of Separation in the Aluminium-Chromium Group. (A. A. Benedetti-Pichler and W. F. Spikes). **Molisch-Festschrift** 36

Zinn, Über einige Mikroreaktionen (I. M. Korenman) 17

Zystolithen, Der mikrochemische Nachweis der Zystolithen nach H. Molisch — ein Mittel zum Nachweis von durch UV-Strahlen hervorgerufenen Reduktionserscheinungen an Zystolithen (O. Richter). **Molisch-Festschrift** 350

Originalabhandlungen.

Kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Germanium.

Von

I. P. Alimarin und B. N. Iwanoff-Emin.

Moskau, Institut für Mineralrohstofforschung der S. U.

(Eingelangt am 31. Januar 1936.)

Die quantitative Bestimmung des Germaniums wird zumeist mit Hilfe der gravimetrischen Methoden ausgeführt, und zwar durch Fällung als Dioxyd oder als Magnesiumorthogermanat. Jedoch liefern diese Methoden befriedigende Resultate nur im Falle einer relativ hohen Konzentration an Germanium in der zu analysierenden Substanz. Bei geringem Gehalt des Elements ausführbare kolorimetrische Methoden sind bis jetzt nicht bekannt. Dieses wird dadurch zu erklären sein, daß charakteristische, gefärbte Germaniumverbindungen fast unbekannt sind. Es ist nur eine Reaktion bekannt, die für kolorimetrische Zwecke nutzbar gemacht werden kann, und zwar die Bildung der zitronengelb gefärbten Komplexverbindung der Germaniummolybdänsäure, die von R. Schwarz und H. Giese[1] beschrieben worden ist.

Diese Reaktion bildet auch die Grundlage der von uns vorgeschlagenen Methode.

Nach Angaben von R. Schwarz und H. Giese bildet sich die Heteropolysäure beim Ansäuern der Lösung, die Germanium und Molybdationen enthält.

Im freien Zustand ausgeschieden, besitzt sie die Formel

[1] B. **63**, 2428 (1930).

$H_8[Ge(Mo_2O_7)_6] \cdot 28\,H_2O$ und erinnert in bezug auf ihre Eigenschaften und Zusammensetzung an das Kieselmolybdänkomplex $-H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$.

Die Germaniummolybdänsäure löst sich leicht in Wasser unter Bildung einer intensiv gelb gefärbten Lösung, und ist bei genügender Konzentration durch Äther extrahierbar. Wie alle anderen Heteropolysäuren des Molybdäns ist die erwähnte Germaniumverbindung in saurer sowie alkalischer Lösung leicht reduzierbar, wobei die blauen Reduktionsprodukte des Molybdäns entstehen.

Die Reduzierbarkeit durch Benzidin wurde von A. S. Komarowski und N. S. Poluektof[2] für den qualitativen Nachweis des Germaniums mit Hilfe einer Tüpfelreaktion benutzt.

Die ähnliche Reduzierbarkeit der komplexen Verbindungen von Arsen, Phosphor und Silicium durch Zinnchlorür und Sulfite verleiht dieser Reaktion einen geringen Sicherheitsgrad, besonders in Gegenwart von Arsen, welches, bei Trennung des Germaniums durch Destillation des Chlorids, teilweise ins Destillat mitübergeht. Die Bedingungen für das Entstehen des gelben Komplexes sind jedoch beim Germanium und Arsen verschieden. Während das Germanium die Gelbfärbung mit Molybdän sofort nach dem Ansäuern der Lösung liefert, bildet das Arsen unter diesen Verhältnissen eine farblose Verbindung, die erst beim Erwärmen gelb wird[3].

Um diese Reaktion für die kolorimetrische Bestimmung des Germaniums benutzen zu können, wurden von uns folgende Punkte einer Untersuchung unterzogen: die Anwendungsmöglichkeit des Beer-Lambert'schen Gesetzes auf diese gefärbten Lösungen, der Einfluß verschiedener Säuren und ihrer Konzentration auf die Stabilität des Germaniummolybdänkomplexes, weiterhin der Einfluß des Ammoniummolybdats, der Anwesenheit anderer Elemente, insbesondere des Arsens, sowie die Einwirkung der Temperatur und der Zeit auf die Intensität der Färbung.

---

[2] Mikrochemie **18**, 66 (1935); N. S. Poluektof, Ztschr. analyt. Chem. **105**, 24.

[3] I. P. Alimarin a. V. Zverev, Colorimetric Determination of Small Quantities of Silica in Solutions, Minerals and Technical products. Transactions of the Institute of Economic Mineralogy, Moscow (1935).

Das Verhältnis zwischen der Konzentration des Germaniums und der Intensität der Färbung.

Um die Abhängigkeit der Intensität der Färbung von der Konzentration des Germaniums aufzuklären, verglichen wir im Leitz-Kolorimeter eine Kaliumgermanat-Standardlösung von konstantem Germaniumgehalt mit den Lösungen, die verschiedene Mengen Germanium enthielten.

Die Vergleichslösung wurde wie folgt bereitet:

In einem Meßkolben von 25 ccm Inhalt wurden 2 ccm einer Lösung von Kaliumgermanat, die 1 mg GeO_2 enthielten, gebracht, 10 ccm einer frisch bereiteten 5%igen Lösung von Ammonium-

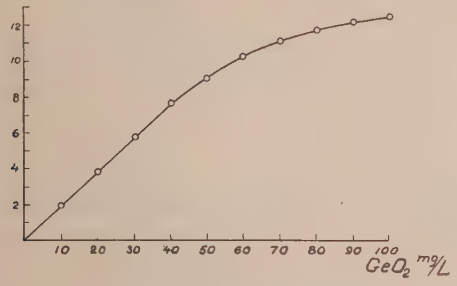


Abb. 1.

molybdat hinzugefügt und mit 0,25 ccm Salpetersäure (d = 1,4) angesäuert; sodann wurde mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Zur Bereitung der zu untersuchenden Lösung wurden in einen Kolben von 25 ccm Inhalt verschiedene Mengen der Germaniumlösung hineingebracht und 10 ccm einer 5%igen Ammoniummolybdatlösung, sowie 0,25 ccm Salpetersäure (d = 1,4) hinzugefügt. Die Lösungen wurden nach Ablauf von 5 Minuten im Kolorimeter verglichen.

Die erhaltenen Resultate sind auf Abb. 1 wiedergegeben: sie zeigen bis gegen 40 mg GeO_2 in 1000 ccm eine vollkommene Proportionalität zwischen der Menge des Germaniums und der Intensität der Färbung. Die niederste Grenzkonzentration an Germaniumdioxyd, die noch einen Vergleich der Färbungsintensität zuläßt, entspricht 1 mg in 1000 ccm oder 1 : 1.000.000.

Der Einfluß der Konzentration von verschiedenen Säuren.

Um den Einfluß des Säuregehalts sowie der Art der Säure auf den gefärbten Komplex zu untersuchen, wurden in die Lösungen, die 1 mg GeO_2 und 10 ccm einer 5%igen Ammoniummolybdatlösung enthielten, Salz-, Schwefel-, Salpeter- und Essigsäure in verschiedenen Konzentrationen eingeführt.

Aus den erhaltenen Resultaten, die in Abb. 2 dargestellt sind, ist zu entnehmen, daß Salpeter-, Schwefel- und Essigsäure im Maximum Gebiete bilden, für welche die Unabhängigkeit der Färbungsintensität von der zugegebenen Säuremenge charakteri-

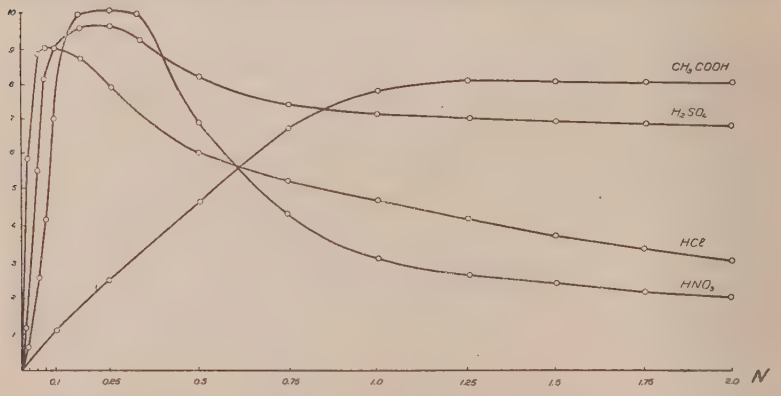


Abb. 2.

stisch ist. Salzsäure gibt kein solches Gebiet und ist infolgedessen für die kolorimetrische Bestimmung des Germaniums weniger geeignet.

Die maximale Färbungsintensität erhält man bei Anwendung von 0,15—0,3 N Salpetersäure, über diese Konzentration hinaus wird die Färbungsintensität geringer. Das Maximum für Schwefelsäure liegt im Bereich von 0,15—0,25 N und für Essigsäure 1,4—3 N, wobei von 3 N anfangend und höher, die Färbungsintensität sich nur unwesentlich ändert.

In dieser Hinsicht ist die Essigsäure für die kolorimetrische Bestimmung am bequemsten; trotzdem ist ihre Anwendung aus folgenden Gründen nur im beschränkten Maße möglich.

Die Empfindlichkeit der Reaktion ist bei Gegenwart des Arsens geringer, als im Falle der Anwendung von Salpetersäure; die Färbung des Germaniummolybdänkomplexes wird weniger intensiv, und bei großem Überschuß fällt ein Niederschlag der Arsenmolybdänverbindung aus.

Von allen untersuchten Säuren gibt somit die Salpetersäure die besten Resultate.

Der Einfluß der Konzentration von Ammoniummolybdat.

Die Abhängigkeit der Färbungsintensität von der Menge des zugegebenen Ammoniummolybdats wurde an Lösungen untersucht,

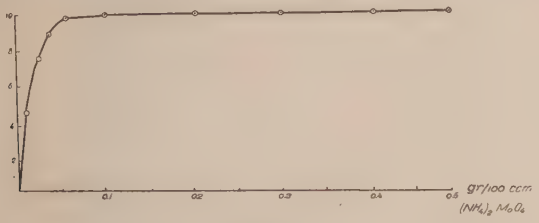


Abb. 3.

die konstante Mengen von Germanium-1 mg GeO_2, 0,25 ccm Salpetersäure und wechselnde Mengen von Ammoniummolybdat in 25 ccm enthielten. Die erhaltene Kurve (Abb. 3) zeigt, daß nach dem Erreichen des Maximums die Färbung konstant bleibt. Trotzdem soll man bei der kolorimetrischen Bestimmung größere Ammoniummolybdatmengen nehmen, als es dem Maximumpunkt entspricht, weil der Überschuß an letzterem (bis 40 ccm einer 5%igen $(NH_4)_2MoO_4$-Lösung auf 100 ccm) einen günstigen Einfluß auf die Stabilität der Färbung ausübt.

Der Einfluß von Fremdstoffen.

Zu den Stoffen, die die Färbung schwächen oder vollkommen zerstören, gehören die organischen Säuren, wie Weinsäure, Oxalsäure, Zitronensäure, die mit Molybdän stabilere Komplexe bilden. Diese Säuren zerstören den Germaniummolybdänkomplex rascher

und vollständiger als den Kieselmolybdänkomplex. Ebenso wirken die Fluorionen, die mit Germanium die farblose Verbindung $H_2[GeF_6]$ bilden. Die Wirkung der Fluorionen kann leicht durch Zugabe von Aluminium oder Zirkonsalzen zu der Lösung aufgehoben werden, weil die letzteren mit dem Fluorion noch stabilere Komplexe nach folgender Gleichung bilden:

$$H_2[GeF_6] + AlCl_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows H_2GeO_3 + H_3[AlF_6] + 3\,HCl$$

Die Anwesenheit großer Mengen von Selen- und Tellursäure, sowie seleniger und telluriger Säure setzt die Färbungsintensität etwas herab, weswegen das Selen durch salzsaures Hydroxylamin nach LUNDIN [4] entfernt werden muß. Es üben keinen Einfluß auf die Intensität der Färbung: die Verbindungen des Bors, dreiwer-

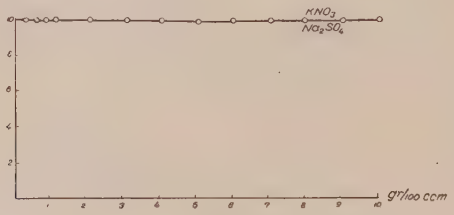


Abb. 4.

tigen Arsens, Antimons und Rheniums sowie die Salze der Alkalimetalle (s. Abb. 4).

Die Reduktionsmittel: Sulfide, Sulfite, Zinnchlorür u. a. reduzieren das Molybdän im Germaniummolybdänkomplex bis zu den blaugefärbten Verbindungen der niederen Oxydationsstufen.

Zu den Stoffen, die die Färbungsintensität erhöhen, gehören die gefärbten Metallionen, wie z. B. die des Eisens, Chroms, Kobalts u. a.; sowie auch die Kiesel-, Phosphor- und Arsensäure, die mit dem Molybdat unter Bildung von gelben Heteropolysäuren reagieren. (Selen und Tellur geben farblose Komplexverbindungen.) Die Mehrzahl der angeführten Elemente stört die Bestimmung des Germaniums nicht, da sie durch Destillation des Germaniumchlorids nach LUNDIN abgetrennt werden und nur noch geringe Mengen des Arsens ins Destillat gelangen.

[4] Electrochem. Soc. 191 (1933).

Die Aufhebung des Einflusses der Arsenbeimischung wird durch die Ausführung der Reaktion in der Kälte erreicht.

Unter diesen Bedingungen bildet das fünfwertige Arsen farblose Komplexverbindungen, die die Gruppe (MoO_4) enthalten, wie $H_3\left[As\begin{matrix}(MoO_4)_2\\O_2\end{matrix}\right]$ oder $H_3\left[As\begin{matrix}(MoO_4)_3\\O\end{matrix}\right]$; bei erhöhter Temperatur entstehen die gefärbten Verbindungen, die die Gruppe (Mo_2O_7) enthalten, von der Zusammensetzung $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$ oder $H_{11}\left[As\begin{matrix}(Mo_2O_7)_9\\O\end{matrix}\right]$[5, 6]. Die von uns gefundene Abhängigkeit der Arsen- und Germaniumheteropolysäuren ist in Abb. 5 dargestellt. Die Heteropolysäuren des Arsens, sowohl die gefärbten wie die farblosen, sind stabiler als die entsprechenden Verbindungen des

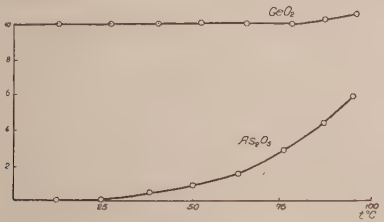


Abb. 5.

Germaniums; das kann am einfachsten durch Zugabe eines Überschusses der Arsensäure zu der gefärbten Lösung des Germaniummolybdänkomplexes bewiesen werden: es erfolgt dabei die Entfärbung der Lösung, hervorgerufen durch die Entstehung der farblosen Arsenverbindungen. Es ergibt sich hieraus, daß, falls Arsen anwesend, die kolorimetrische Bestimmung des Germaniums bei einer Temperatur von nicht höher als 30°, in Gegenwart von einem Überschuß des Ammoniummolybdats ausgeführt werden muß.

Die maximale Konzentration an Arsen, bei der die Bestimmung des Germaniums noch möglich ist, beträgt 1 g As in 1000 ccm.

---

[5] F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Leipzig, 1. Aufl. 309 (1931).

[6] F. Ephraim, Anorganische Chemie (1929).

Im Falle der Anwesenheit größerer Arsenmengen wird die Lösung trübe und es scheidet sich ein Niederschlag aus.

Der Einfluß der Zeit.

Die Zeitdauer der kolorimetrischen Bestimmung des Germaniums ist von großer Bedeutung. Die maximale Färbungsintensität tritt im Laufe der ersten Minute nach der Zugabe der Säure ein und bleibt während 15—20 Minuten konstant, worauf sie allmählich schwächer wird. Die von uns gefundene Abhängigkeit zwischen der Zeit und der Färbungsintensität ist in Abb. 6 wiedergegeben.

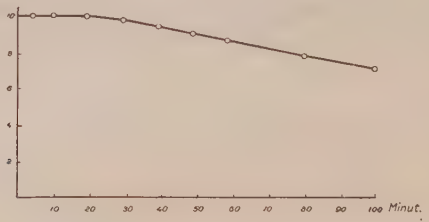


Abb. 6.

Der Analysengang.

Die durch die Destillation des $GeCl_4$ im Chlorstrom nach H. Lundin[4], L. Dennis und Johnson[7] und W. Geilman und K. Brünger[8] erhaltene Salzsäure-Germaniumlösung, welche zum Teil auch Arsen sowie Selen mitenthält, wird mit Natriumbisulfitlösung bis zum Verschwinden der Gelbfärbung behandelt, sodann mit Bromwasser versetzt, bis die Lösung schwach gelblich geworden ist, und schließlich mit Bisulfit wieder entfärbt. Falls die zu untersuchende Substanz viel Selen enthielt, wird das letztere durch salzsaures Hydroxylamin vorher ausgeschieden. Von dem entfärbten Destillat nimmt man 1 ccm und bestimmt darin den Gehalt an freier Säure, um sodann die Säurekonzentration in der gesamten Lösung auf etwa 6 N einzustellen.

In die saure Lösung wird in der Kälte Schwefelwasserstoff im

[7] J. Am. Chem. Soc. **45**, 1380 (1925).
[8] Ztschr. anorgan. Chem. **196** (1931).

Laufe von 30 Minuten eingeleitet, und der Niederschlag 24 Stunden in der Lösung stehen gelassen.

Das Germaniumsulfid wird durch ein in einem paraffinierten Trichter befindliches Filter abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure, die an Schwefelwasserstoff gesättigt ist, ausgewaschen und in 10 ccm 1%iger NaOH auf dem Filter gelöst. Die Natronlauge, aus reinstem metallischem Natrium bereitet, darf weder Silicium noch Phosphor enthalten. Das Filtrat, welches das Thiogermanat enthält, wird in einer Silberschale gesammelt, mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, weiterhin bis zur völligen Zerstörung des Überschusses des Oxydationsmittels erwärmt und schließlich in einen Meßkolben gebracht. Es werden Meßkolben von verschiedenem Fassungsraum genommen, je nach der Germaniummenge. Es empfiehlt sich, im Konzentrationsbereich 5—40 mg GeO_2 pro 1000 ccm zu arbeiten.

Zu der kalten Lösung werden 20—40 ccm frisch bereitete 5%ige Ammoniummolybdatlösung zugegeben und Salpetersäure in solcher Menge zugesetzt, daß die Endkonzentration an Säure 0,15 bis 0,35 N betrage. Es ist darauf hinzuweisen, daß bei Herstellung der gefärbten Lösung die Zugabe der Reagenzien unbedingt in der angegebenen Reihenfolge erfolgen soll, da andernfalls die Färbungsintensität sich ändern kann.

Die Standardlösung wird ebenso hergestellt und gleichzeitig mit der zu untersuchenden Lösung bereitet.

Nach Ablauf von 2—3 Minuten werden die gefärbten Lösungen im Kolorimeter miteinander verglichen.

Als Standardlösung kann man eine Lösung von Kaliumchromat oder auch von Pikrinsäure benutzen, wobei 10 mg chemisch reiner Pikrinsäure in 1000 ccm — 74,8 GeO_2 in 1000 ccm entsprechen.

Indem man etwa 100 g des zu untersuchenden Stoffes als Einwaage nimmt, kann man nach dieser Methode noch 0,00005% GeO_2 bestimmen.

Die von uns erhaltenen Resultate der kolorimetrischen Bestimmung des Germaniums in Gegenwart von Arsen, nach der vorgeschlagenen Methode, sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Genommen As als H_3AsO_4 mg	Genommen GeO_2 mg	Gefunden GeO_2 mg	△ mg
20	2,00	2,04	+ 0,04
20	1,00	0,98	— 0,02
10	2,00	2,00	± 0,00
10	1,00	1,00	± 0,00
0	0,50	0,50	± 0,00
0	4,00	4,01	+ 0,01
10	10,00	10,02	+ 0,02

Zusammenfassung.

Das vorgeschlagene kolorimetrische Verfahren zur Bestimmung von Germanium beruht auf der Bildung des Germaniummolybdänkomplexes und gestattet, den Germaniumgehalt der Lösung bis zu einer Konzentration von 1 : 1.000.000 herab zu bestimmen.

Die gefärbten Lösungen folgen dem BEER-LAMBERT'schen Gesetz bis 40 mg GeO_2 in 1 l.

Die Untersuchung der Einwirkung der Salz-, Schwefel-, Salpeter- und Essigsäure zeigt, daß die besten Resultate bei der Anwendung von 0,15—0,3 N Salpetersäure erhalten werden.

Die Färbung der Lösung tritt bei Zimmertemperatur sofort nach dem Ansäuern ein und ändert sich bei Erhöhung der Temperatur; nach Ablauf von 15—20 Minuten erleidet jedoch die Färbungsintensität eine Schwächung.

Ein Überschuß an Ammoniummolybdat stört nicht.

Organische Säuren sowie ein Überschuß an Arsen, Selen oder Fluor zerstören die Färbung. Der Einfluß des Fluorions kann durch Zusatz von Aluminiumsalzen aufgehoben werden.

Die Anwesenheit von Phosphaten und Silikaten stört die Bestimmung, da diese Stoffe mit dem Molybdat ähnlich gefärbte Verbindungen bilden, weshalb Phosphor, Silicium sowie Selen zuvor abgetrennt werden müssen.

Fünfwertiges Arsen, in der Menge von 1 g in 1000 ccm anwesend, stört nicht, wenn man die Bestimmung bei Zimmertemperatur und in Gegenwart von einem Überschuß an Ammoniummolybdat vornimmt.

Die Verbindungen des dreiwertigen Arsens, Antimons, Bors und Rheniums sowie die Salze der Alkalimetalle sind ohne Einfluß auf die kolorimetrische Bestimmung des Germaniums.

Mikrokolorimetrische Methode zur Bestimmung der Azidität von fetten Ölen.

Von

W. W. Illarionow und I. S. Kogan.

Aus dem chemischen Laboratorium des Landwirtschaftlichen Institutes in Odessa.

(Eingelangt am 24. März 1936.)

Die Bestimmung der Azidität von Fetten wird bekanntlich titrometrisch oder elektrometrisch ausgeführt. Diese Methoden sind wohl exakt, doch beanspruchen sie ziemlich viel Mühe und Zeit, was sich besonders für Serienbestimmungen mit geringen Mengen Untersuchungsmaterial sehr fühlbar macht. Die Beurteilung von Selektionsmaterial stellt ein solches Beispiel dar; derartige Untersuchungen wurden auch Anlaß, die nachstehend beschriebene kolorimetrische Methodik auszuarbeiten.

Wie in wässrigen Lösungen, so ändert sich die Farbe der Basen-Säure-Indikatoren auch in nicht wässrigen Medien mit der Azidität des Systems. Fügt man daher zu einem, mit Indikator versetzten Fettlösungsmittel Fett hinzu, so nimmt die Lösung die entsprechende Färbung an. Da aber die Farbe des Indikators, abgesehen von dem spezifischen Einfluß des Lösungsmittels, hauptsächlich von der Wasserstoffionenkonzentration abhängt, so ist begreiflicherweise ein solches Lösungsmittel zu wählen, in dem der Grad der elektrolytischen Dissoziation der freien, die Azidität des Öls bedingenden Fettsäuren, hinreichend groß ist.

Die Empfindlichkeit der Methode hängt sonach von der Wahl des Lösungsmittels und des Indikators ab. Für die Beurteilung des Lösungsmittels wurde als Kriterium die Größe der dielektrischen Konstante verwertet, die als Maß des Einflusses des Lösungsmittels auf den Dissoziationsgrad erscheint. Als Lösungsmittel dienten uns Äthylalkohol (DE = 28) und Isoamylalkohol

(DE = 7), der erste auf Grund des Dargelegten bei der Arbeit mit geringen, der zweite mit großen Mengen der zu untersuchen-

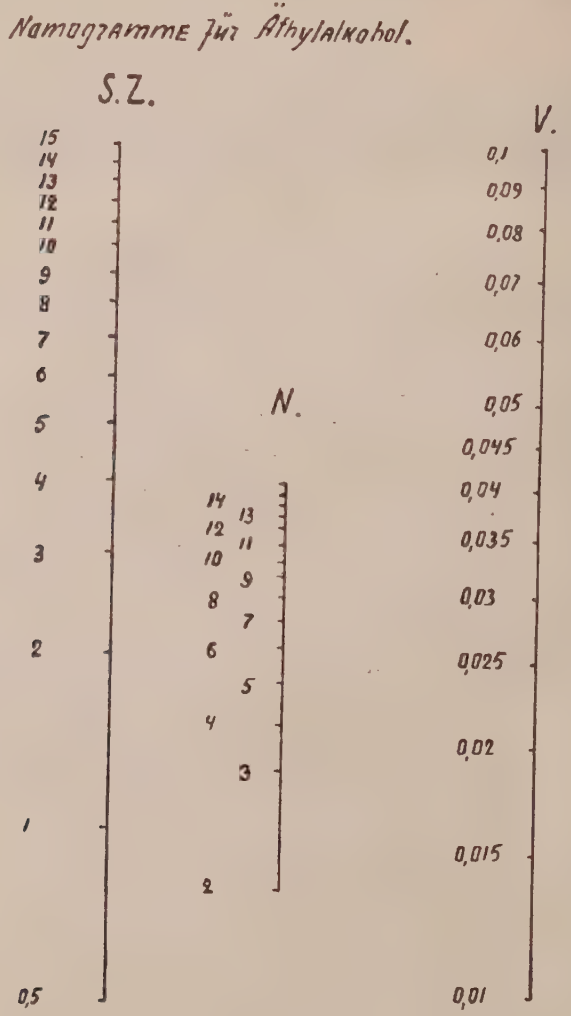


Abb. 1.

den Objekte. Von den durchgeprüften Indikatoren erwies sich als geeignetester Brom-Kresolpurpur, der in alkoholischen Lösungen

seine Farbe vom Gelben über intensiv Grün ins Violett-Blaue ändert und zudem sehr haltbar ist.

Die Herstellung des Standards erfolgt durch Auflösen einer exakten Einwaage von Ölsäure (KAHLBAUM) in reinem destillierten Äthylalkohol, beziehungsweise Isoamylalkohol. Dabei wurden im ersten Falle 0,1000 g Ölsäure in 10 cm³ Äthylalkohol aufgelöst, was einem Gehalt von 0,00981 g in 1 cm³ Lösung entspricht, im zweiten Falle 0,1000 g Ölsäure in 10,000 g Isoamylalkohol, was einem Gehalt von 0,00803 g in 1 cm³ Lösung entspricht. Zur Herstellung der Vergleichslösungen wurden Standard-Lösungen mittels einer Mikropipette zu je 5 cm³ der entsprechenden, mit fünf Tropfen Indikator gefärbten Alkohol (Reagensglas) zugefügt. Die Serie der äthylalkoholischen Vergleichslösungen wurden mit einem Zusatz von 0,005 cm³ begonnen und dann fortlaufend jede weitere Stufe der Vergleichslösungen um 0,005 cm³ erhöht, bis zu einem Höchstzusatz von 0,065 cm³ Standard-Lösung. Auf diese Weise wurde eine Skala von 14 Vergleichslösungen gewonnen, die ein Intervall von 0 bis 0,644 mg hat und eine Differenz von je 0,0495 mg für eine Stufe der Vergleichslösungen. Für die Isoamylalkohol-Lösungen wurde Standardlösung von 0,05 cm³ bis 0,5 cm³ zugefügt und so eine Skala aus elf Vergleichslösungen im Intervall von 0 bis 4,04 mg mit jeweiliger Differenz von 0,401 mg erhalten.

Um vor dem Zufügen der Säure gleiche Färbung in allen Vergleichslösungen zu erzielen, wurde alkoholische Bromkresolpurpurlösung in einer Menge von 10 cm³ pro 250 cm³ Alkohol zugefügt, was etwa fünf Tropfen pro 5 cm³ entspricht Die Indikatorlösung enthielt 0,02 g Bromkresolpurpur in 100 cm³ Alkohol. Dann wurde zu der erhaltenen Lösung 0,1 n alkoholisches Alkali solange zugegeben, bis die Färbung der Lösung blauviolett wurde, ohne sich bei weiterer Zugabe zu verändern. Der so ermittelte Zusatz betrug 1,05 cm³ für 250 cm³ Äthylalkohol; beim Isoamylalkohol war eine etwas größere Menge erforderlich. Diese, mit Indikator versetzten Alkohole, wurden in hinreichender Menge hergestellt (1 L reicht für 200 Bestimmungen) und dienten sowohl für die Bestimmungen als auch zur Anfertigung der Vergleichslösungen.

Durchführung der Bestimmung: Zu 5 cm³ des voranstehend beschriebenen, mit Indikator versetzten Alkohols wird mittels einer Mikropipette fettes Öl gegeben. Das Reagensrohr wird dann ge-

schüttelt und die Färbung zwei Minuten nach ihrem Auftreten mit den Vergleichslösungen verglichen. Ist die Azidität zu gering, so

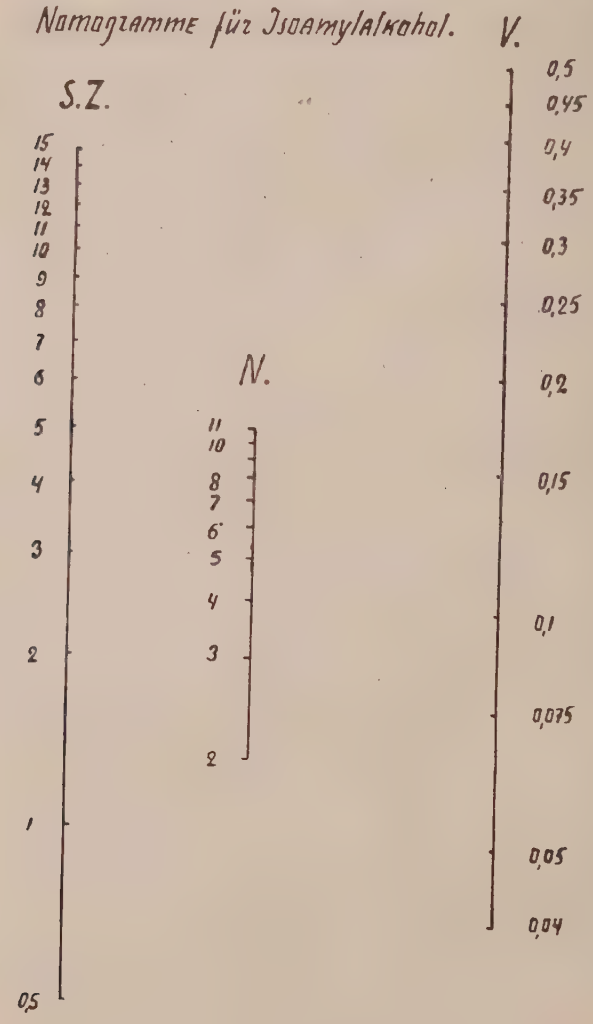


Abb. 2.

gibt man noch etwas Fett hinzu. Die Menge des zuzusetzenden Fettes liegt bei Verwendung von Äthylalkohol zwischen 0,005

bis 0,05 cm³, bei Verwendung von Isoamylalkohol zwischen 0,05 bis 0,5 cm³.

Es sei hier daran erinnert, daß in Äthylalkohol sich nur fette Säuren auflösen, aber keine Glyzeride, mit Ausnahme solcher des Rizinusöls und der ihm verwandten Öle, so daß nach dem Schütteln Trübung auftritt, die jedoch die Bestimmung durchaus nicht stört.

In der nachstehenden Tabelle sind die Resultate wiedergegeben. Die Aziditäten werden in mg KOH pro 1 g Fett zum Ausdruck gebracht (SZ.). Die Berechnung wurde an Hand der nachstehenden Formel ausgeführt:

$$SZ = \frac{N \,.\, n \,.\, K}{v \,.\, 0{,}92},$$

worin N die Nummer der Vergleichlösung in der Skala bedeutet, n = die Differenz des Oleïnsäuregehalts zwischen zwei benachbarten Reagensgläsern der Skala in g (für Äthylalkohol = 0,0495, für Isoamylalkohol = 0,401), k = den Koeffizienten der Umrechnung von Oleïnsäure auf KOH, v = das Volumen des zu untersuchenden Objekts, 0,92 = das durchschnittliche spez. Gewicht der Fette[1].

Aus den erhaltenen Resultaten läßt sich entnehmen, daß zwischen den titrometrischen und kolorimetrischen Bestimmungen eine ziemlich gute Übereinstimmung besteht. Exaktheit: 0,5 der Einheit im Aziditätskoeffizienten.

Zur Vereinfachung der Berechnungen sind von uns gewöhnliche, in die Visierungslinie gebrachte, aus unseren Standardserien berechnete Dreiskalanomogramme[2] entworfen worden. An der mittleren Skala sind die laufenden Nummern der Reagensgläser des

[1] Wenn wir das mittlere spez. Gew. = 0,92 setzen, den Fehler von ± 1% einführen, was im ganzen durch einige Einheiten an der zweiten Dezimalstelle zum Ausdruck kommt, so erleichtern wir dadurch die Berechnung immerhin in beträchtlicher Weise. Für Rizinusöl beträgt dieser Koeffizient 0,96.

[2] Nomogramme mit drei parallelen Skalen werden zur Darstellung von Formeln, die man auf die Summe von zwei Funktionen zurückführt, verwendet. In Anbetracht dessen, daß n, k und 0,92 in unserer Formel Konstanten sind, ersetzen wir sie durch K_1. Es ergibt sich:

$$SZ. = \frac{N \,.\, K_1}{v}$$

logarithmierend erhalten wir:

$$\lg SZ. + \lg v - \lg k_1 = \lg N.$$

Die hier angegebenen Nomogramme sind für diese Formel berechnet.

Standards angegeben, an der rechten die angewandten Volumina des zu untersuchenden Öls, an der linken die Aziditätszahlen. Wenn man eine Gerade durch die Werte des angewandten Volumens an der rechten Skala und die N des in der Färbung übereinstimmenden Reagensglases an der mittleren Skala zieht, ergibt sich sofort das Resultat an dem Schnittpunkt dieser Geraden mit der linken Skala.

Tabelle.

Laufende Nr.	Öl	Lösungsmittel: Äthylalkohol. SZ. in mg KOH.	Zugefügte Ölmenge cm^3	Farbe nach der Skala	SZ.	Lösungsmittel: Isoamylalkohol. Zugefügte Ölmenge cm^3	Farbe nach der Skala	SZ.
1	Sonnenblumenöl	0,83	0,02	3—4	1,33	0,1	2	0,86
2	Sonnenblumenöl	0,83	0,04	6—7	1,43	0,2	3	0,86
3	Sonnenbl.-Öl mit Ölsäure	1,61	0,02	5	2,06	0,1	2	1,73
4	Sonnenbl.-Öl mit Ölsäure	1,61	0,04	9	2,06	0,2	5	1,73
5	Sonnenbl.-Öl mit Ölsäure	2,83	0,02	6	2,66	0,1	3 - 4	2,17
6	Sonnenbl.-Öl mit Ölsäure	2,83	0,04	11	2,66	0,2	6—7	2,17
7	Sonnenbl.-Öl mit Ölsäure	9,84	0,015	6—7	3,90	0,1	5	3,46
8	Sonnenbl.-Öl mit Ölsäure	9,84	0,03	12—13	4,08	0.2	8—9	3,25
9	Sonnenbl.-Öl mit Ölsäure	4,74	0,015	8—9	5,32	0,075	5—6	5,20
10	Sonnenbl.-Öl mit Ölsäure	4,74	0,03	14	4,61	0,15	10	5,20
11	Sonnenbl.-Öl mit Ölsäure	6,50	0,01	7—8	6,92	0,05	5	6,86
12	Sonnenbl.-Öl mit Ölsäure	6,50	0,015	11	7,03	0,1	9	6,93
13	Sonnenbl.-Öl mit Ölsäure	9,72	0,01	9—10	9,01	0,04	5—6	9,64
14	Sonnenbl.-Öl mit Ölsäure	9,72	0,015	14	9,28	0,08	8—10	9,72
15	Lebertran	1,61	0,02	4	1,60	0,04	1	2,16
16	Lebertran	1,61	0,04	7	1,60	0,08	2	2,16
17	Olivenöl	3,36	0,02	7—8	3,46	0,1	5—4	3,11
18	Olivenöl	3,36	0,04	13	3,46	0,2	6	2,6
19	Rizinusöl N_1	2,54	0,02	6—7	2,81			
20	Rizinusöl N_1	2,54	0,04	12	2,81			
21	Rizinusöl N_2	12,31	0,005	7	12,26			
22	Rizinusöl N_2	12,31	0,01	13—14	12,75			
23	Gemisch von Sonnenbl.-	2,50	0,02	6—7	2,80			
24	und Rizinusöl	2,50	0,04	11—12	2,72			

Über einige Mikroreaktionen.

Von

I. M. Korenman,

Odessa.

(Eingelangt am 11. April 1936.)

In einer vorangehenden Veröffentlichung [1] wurde über die Durchführung von Mikroreaktionen auf präpariertem Bromsilberphotopapier berichtet. In der vorliegenden Arbeit werden weitere Mikroreaktionen dieser Art beschrieben, wobei gleichzeitig auf die verschiedene Empfindlichkeit derselben bei Verwendung von Photopapier oder Seidenfaser hingewiesen wird.

Anfertigung des Reagenspapieres.

Glanz-, bzw. Halbmatt-Bromsilberphotopapier wird mit 10%iger $Na_2S_2O_3$-Lösung zwecks Entfernung der in demselben enthaltenen Silbersalze behandelt und dann mehrfach mit Wasser gewaschen. Das feuchte Papier tränkt man mit einer der nachstehenden Reagenslösungen und trocknet es.

Lösungen:

1. Zum Nachweis von $Fe^{\cdots}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$: 10%ige Lösung von Kaliumferrocyanid.
2. Zum Nachweis von $Ni^{\cdot\cdot}$: gesättigte alkoholische Dimethylglyoximlösung.
3. Zum Nachweis von $Sn^{\cdot\cdot}$: 1%ige Goldchloridlösung. Das gebrauchsfertige Papier ist blaßgelb gefärbt.
4. Zum Nachweis von $Au^{\cdots}$: verdünnte Zinnchlorür- und Pyrogallollösung.
5. Zum Nachweis von S'': gesättigte Bleiacetatlösung.
6. Zum Nachweis von NO_2': Griess'sches Reagens.

[1] Laborat. Praxis (russ.) 8, 26 (1934); Ztschr. analyt. Chem. 97, 418 (1934).

Ausführung der Reaktion.

Ein Tröpfchen der zu untersuchenden Lösung (0,25 mm³) wird auf das Reagenspapier gebracht und bildet ein Fleckchen von 1 bis 1,5 mm Durchmesser. Ist das gesuchte Ion vorhanden, so nimmt das Fleckchen rasch die entsprechende Farbe an. Das rasche Auftreten der Färbung und die Möglichkeit ohne Mikroskop zu arbeiten, bilden den Vorteil dieser Reaktion gegenüber der Verwendung der Faser.

Zum Vergleich der Empfindlichkeit werden die gleichen Reaktionen auch auf aschefreien Filterpapieren durchgeführt; dabei werden Tropfen von 0,02 ccm verwendet.

Reaktion auf $Fe^{\cdots}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$.

Ein Tropfen der zu analysierenden schwachsauren Lösung wird auf das mit 10%iger $K_4Fe(CN)_6$-Lösung präparierte Papier gebracht. Bei Vorhandensein von $Fe^{\cdots}$ bildet sich sofort ein blaues, blaugrünes oder grünliches Fleckchen; bei Vorhandensein von $Cu^{\cdot\cdot}$ ist dieses rotbraun, zimtfarben oder hellzimtfarben.

Ion	Reaktion auf Filtrierpapier		Reaktion auf Photopapier	
	Erfassungsgrenze	Grenzkonzentration	Erfassungsgrenze	Grenzkonzentration
$Fe^{\cdots}$	1 γ	1:20000	0,0008 γ	1:300000
$Cu^{\cdot\cdot}$	2 γ	1:10000	0,0025 γ	1:100000

Reaktion auf $Ni^{\cdot\cdot}$.

Ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung wird auf das mit Dimethylglyoxim präparierte Papier gebracht, dann mit Ammoniakdämpfen behandelt. Ist Nickel vorhanden, so zeigt sich Rot-, Rosa- oder Blaßrosafärbung des Fleckchens. Die Grenzkonzentration bei der Ausführung der Reaktion sowohl auf Filtrier- als auch auf Photopapier beträgt 1:800 000, hingegen ist die Erfassungsgrenze für Filtrierpapier 0,025 γ Ni, für Photopapier 0,0003 γ. Die große Differenz der Werte der Erfassungsgrenze erklärt sich aus dem Umstande, daß zur Reaktion auf dem Filtrierpapier 0,02 ccm, auf dem Photopapier dagegen nur 0,25 mm³ Lö-

sung erforderlich sind, was einem Achtzigstel der in 0,02 cm³ enthaltenen Nickelmenge entspricht.

Reaktion auf Sn¨.

Mit $AuCl_3$ präpariertes Papier färbt sich unter der Wirkung eines Tropfens Sn¨-Lösung violett, grünlichviolett, rosaviolett, bei sehr geringen Sn¨-Mengen bläulich.

Erfassungsgrenze: 0,007 γ Sn¨.

Grenzkonzentration: 1:36 000.

Wird diese Reaktion nach J. Donau [2] auf einer mit $AuCl_3$ getränkten Baumwollfaser ausgeführt, so erreicht die Erfassungsgrenze 0,003 γ Sn¨.

Reaktion auf Au‴.

Ein Tropfen $AuCl_3$-Lösung erzeugt auf mit $SnCl_2$ und Pyrogallol präpariertem Photopapier graublaue oder blaßblaue Färbung.

Erfassungsgrenze: 0,016 γ Au‴.

Grenzkonzentration: 1:15 600.

Die Erfassungsgrenze bei der Ausführung der Reaktion nach J. Donau [3] mit Seidenfasern ist 0,002 γ Au‴.

Reaktion auf S″.

Wird ein Tröpfchen Sulfidlösung auf mit Bleiacetat präpariertes Papier gebracht, so tritt schwarze, braune, gelbe oder blaßgelbe Färbung des feuchten Fleckens auf.

Erfassungsgrenze auf dem Filtrierpapier: 1,8 S″.

Erfassungsgrenze auf dem Photopapier: 0,005 γ S″.

Grenzkonzentration auf dem Filtrierpapier: 1:11 000.

Grenzkonzentration auf dem Photopapier: 1:50 000.

Die Reaktion an einer Faser nach F. Emich [4] ergibt eine Erfassungsgrenze von 0,004 γ S″.

---

[2] Arbeitsmethoden der Mikrochemie. Franckh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1913, S. 31.

[3] L. c., S. 23.

[4] Mikrochemische Analyse, 1932, S. 143 (russische Ausgabe).

Reaktion auf NO_2'.

Ein Tröpfchen schwachsaurer Nitritlösung ruft auf dem mit GRIESS-Reagens präparierten Papier das Auftreten eines roten oder rosafarbenen Fleckes hervor. Die Reaktion ermöglicht nach meinen Beobachtungen den NO_2'-Nachweis in Konzentrationen 1 : 1 300 000, und zwar sowohl auf Filtrier- als auch auf Photopapier. Erfassungsgrenze 0,015 γ NO_2' für Filtrierpapier, 0,0002 γ NO_2' für Photopapier. Nach F. L. HAHN[5] läßt sich bei Verwendung von mit α-Naphtylamin und Sulfanilsäure getränktem Filtrierpapier noch die vierfach kleinere Menge Nitrit (0,00005 γ NO_2') nachweisen. Die hohe Empfindlichkeit von mit GRIESS-Reagens getränktem Papier ermöglicht den Nachweis von Stickstoffoxyden in der Luft: nach meinen Beobachtungen[6] lassen sich mit diesem Verfahren bis 0,2 γ Stickstoffoxyde in 1 Liter Luft nachweisen.

---

[5] Mikrochemie **9**, 31 (1931); siehe F. FEIGL, Tüpfelanalyse, 1933, S. 265 (russische Ausgabe).

[6] I. M. KORENMAN, Über den Nachweis von Stickstoffoxyde in der Luft; „Hygiene, Sicherheit und Pathologie der Arbeit" (russisch) 1930, Nr. 4, S. 104 und 105.

The Micro Determination of Blood Sugar by Ceric Sulfate Titration[1])

By

George Giragossintz, Charles Davidson and Paul L. Kirk.

From the Division of Biochemistry, University of California Medical School, Berkeley.

(Eingelangt am 11. April 1936.)

Of the various types of methods for the determination of blood sugar, only two are extensively used; first, the reduction of alkaline copper solutions by the sugar and determination of the reduced copper in various ways; and, second, the reduction of alkaline ferricyanide solutions and the determination of the excess ferricyanide. Many modifications of the first of these; i. e., the reduction of the alkaline copper solutions, are utilized[2 3 4 5]. Since these have been extensively discussed in the literature, it is unnecessary to review them here.

The second general method, depending on the reduction of ferricyanide, is typified by the method of H. C. Hagedorn and B. N. Jensen[6]. Many modifications of this procedure have been proposed[7 8 9]. It is to be noted that all procedures for the determination of sugar will determine all materials present which can reduce the oxidizing agent used under the conditions of the method. Little progress has been made in rendering any method specific for sugar by alteration of the fundamental procedures. In order to overcome the variations which are introduced from

[1] We are indebted to the Merritt Hospital, Oakland, for human blood samples, and for the use of their facilities for analyzing them.

This work has been aided by a grant from the Research Board of the University of California.

[2] O. Folin and H. Wu, J. Biol. Chem., **38**, 81 (1919).

[3] P. A. Shaffer and M. Somogyi, J. Biol. Chem., **100**, 695 (1933).

[4] I. Bang and R. Hatlehoel, Biochem. Z., **87**, 264 (1918).

[5] S. R. Benedict, J. Biol. Chem., **92**, 141 (1931).

[6] Ugesk. Laeger, **80**, 1217 (1918).

[7] O. Folin, J. Biol. Chem., **77**, 421 (1928); **81**, 231 (1929).

[8] D. D. Van Slyke and J. A. Hawkins, J. Biol. Chem., **79**, 739 (1928); **83**, 51 (1929).

[9] C. S. Hanes, Biochem. J., **23**, 99 (1929).

this source with small changes in technique, all sugar methods depend on accurate standardization; chiefly to eliminate variations caused by the non-sugar reducing fraction. Likewise, all the methods in common use require the use of an empirically-determined factor to convert the volumetric or colorimetric data into the corresponding amount of glucose; i. e., no stoichiometrical, or even constant, ratio may be used. The elimination of interference by non-sugar reducing materials has been more successful when modifications of the deproteinizing method have been used [10a, b, c, d, 11].

The investigations of R. B. WHITMOYER [12] appeared to offer a better and more direct approach to the ferricyanide method as applied to micro blood sugar methods [13]. This paper reports the results of such an investigation. The method, as here reported, contains several important advantages over other published methods: careful standardization of technique is not necessary; the method is more direct, rapid, and reproducible; the reagents are very stable; and initial glycolysis of blood on standing appears to have smaller effects on the results. The reason for the latter effect is still uncertain, and is being made the subject of further investigation.

Ferricyanide in alkaline solution is used to oxidize the sugar, and the resulting ferrocyanide produced is titrated in acid solution with standard ceric sulfate, using Alphazurine G. G. or phenanthroline ferrous complex as indicator. The excess ferricyanide has no influence on the results, and the ferrocyanide is smoothly and exactly titrated to a sharp and reproducible endpoint.

Experimental

Solutions

14% sodium carbonate solution, made from anhydrous salt.

[10] a. M. SOMOGYI, J. Biol. Chem., **75**, 33 (1927); b. **83**, 157 (1929); c. **86**, 655 (1930); d. **90**, 725 (1931).

[11] M. SOMOGYI and H. V. KRAMER, J. Biol. Chem., **80**, 733 (1928).

[12] Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **6**, 268 (1934).

[13] Since the completion of this work, B. F. MILLER and D. D. VAN SLYKE, Proc. Soc. Biol. Chem., p. lxxi, 1936, have published an abstract of a method similar to that reported here. While the details of their investigation are not available to us, it appears that the results are in essential agreement with ours.

3—5 M sulfuric acid solution, made by dilution of C. P. concentrated sulfuric acid.

0.8% potassium ferricyanide solution.

Standard ceric sulfate solution, preferably about 0.0025 N. This solution was prepared according to the instructions of H. H. WILLARD and P. YOUNG [14]. It was standardized against a weighed sample of potassium ferrocyanide that had been carefully recrystallized and dried. Standard ceric sulfate solution must be kept in an all-glass container, free from organic contamination.

An indicator; either 0.4% Alphazurine G. G., or 0.025 M phenanthroline ferrous complex.

Method

The blood sample to be analyzed was deproteinized in the usual way; either by the precipitation of FOLIN-WU [2], or, better, by the zinc or copper method of M. SOMOGYI [10c, d]. Other similar procedures may be used [15 16]. When the copper deproteinization method was used, the tungstate reagent of SOMOGYI was made 1% in sodium carbonate in order to remove any excess of copper. Excess zinc was removed by adding a pinch of sodium carbonate after centrifugation.

Into a large test-tube was pipetted 2 ml. of the blood filtrate which had been diluted 1 : 10 in the deproteinization, or half this amount if the dilution was 1 : 5. To this was added 2 ml. of the potassium ferricyanide solution and 2 ml. of the sodium carbonate solution. A blank tube was prepared in the same way, using distilled water instead of blood filtrate. After mixing the contents, both tubes were heated the same length of time on a boiling water bath—usually 5 minutes—though the amount of time in excess of 5 minutes was not important within the limits tried. With the longer times of heating, a pear-shaped bulb was placed on top of the test-tubes to prevent excessive evaporation. The tubes were cooled, and 2 ml. of the sulfuric acid added, followed by a drop of indicator (usually Alphazurine G. G.). The solution was titrated with the standard ceric sulfate to the endpoint which

[14] J. Amer. Chem. Soc., **51**, 149 (1929).

[15] T. V. LETONOFF, J. Biol. Chem., **106**, 693 (1934).

[16] A. STEINER, F. URBAN, and E. S. WEST, J. Biol. Chem., **98**, 289 (1932).

consisted of a sharp change from yellow to brown with Alphazurine G. G., or from orange to green with phenanthroline. The former change is somewhat easier to recognize, though not sharper than the latter. A 10-ml. burette, calibrated in divisions of 0.02 ml., was found convenient for this titration, using ceric sulfate approximately 0.0025 N. With a smaller burette, or a larger sample, the strength of the ceric sulfate could be correspondingly greater. Over the entire range investigated, the factor of R. B. Whitmoyer [12] was found accurate; i. e., 1 mg. of glucose used 2.735 ml. of 0.01 N ceric sulfate. With the sample given, and assuming a value of 100 mg. % glucose, the volume of 0.01 N ceric sulfate would be 0.54 ml. This factor was found to be constant over a range considerably wider than that encountered physiologically, and was at all times a straight line function of the glucose present. It is interesting to note, in this connection, that, within a deviation of about 1%, 10 equivalents of ceric sulfate were utilized per mol of glucose.

Results

In order to thoroughly test the reliability of the method as outlined, the effects of various factors were checked. These included: the time of heating; the relationship between the glucose present and the ceric sulfate consumed; the effect of interfering materials; the alkalinity; and, finally, of different methods of deproteinization, including comparison of the results with those of other methods.

The effect of time of heating was studied by running identical samples and heating them under the same conditions for variable lengths of time—5—60 minutes. The data are shown in Table I. It will be observed that, when heated 5 minutes or longer, the results are identical within experimental limits of error. Considerably more data on this factor, both with glucose solutions and blood filtrates, are shown in Figures 1 and 2, which also show the effects of altered alkalinity. In Figure 1 is shown the effect of this factor. In the absence of bicarbonate, constant results were obtained with the strength of sodium carbonate used. This was not the case with the mixture of sodium carbonate and bicarbonate which was recommended by D. D. Van Slyke and

Table I
Effect of Time of Heating.

Sample ml.	Sample mg. glucose/ml.	Heating time minutes	0.00175 N Ceric sulfate used ml.	Deviation from mean %
2	2.0	5	6.17	—0.8
		10	6.22	0.0
		15	6.21	—0.1
		30	6.26	+1.1
		45	6.29	+0.1
		60	6.21	—0 1
		60	**6.21**	
		Mean	6.22	

J. A. Hawkins[8]. It is not entirely clear why these investigators preferred this mixture in view of the fact that they did not obtain so nearly constant results with the mixture as with sodium carbonate alone. As shown later, this consideration is also applicable to the data of Figure 2.

The procedure was standardized with 14% sodium carbonate and 5 minutes heating, and the method was tested to determine the range of utility and the deviation of the factor with varying quantities of glucose in pure solution. These data are shown in Table II. They cover a range of from 50—400 mg. % glucose and show an absolutely linear relationship between the ceric sulfate used and the glucose present. This relationship was also obtained when longer periods of heating were used, providing only that the blank was heated the same length of time. The blank was approximately 0.1 ml. with 5 minutes heating, and was increased to about 0,3 ml. with 1 hour heating.

Figure 2 shows the initial results when blood filtrates were run using variable concentrations of carbonate solution and variable times of heating. It is again apparent from these data that 14% carbonate is preferable to the mixture of carbonate and bicarbonate, and that 5 minutes heating is adequate to give constant results. Due to normal bicarbonate of blood, the carbonate content of the solution had to be higher than with pure glucose

solution. Variation of the amount of carbonate was tested over a range of 7—21% and produced no change in the results. The

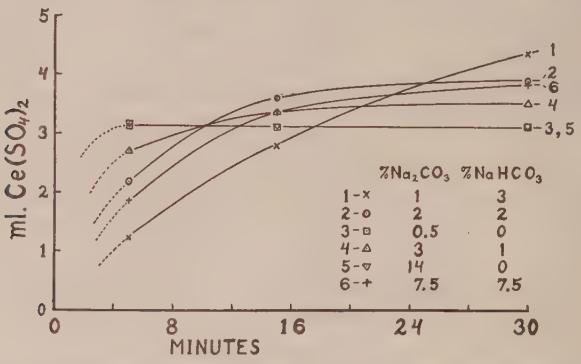


Figure 1. Pure glucose solutions. Effect of alkalinity and time of heating. 2 ml. samples containing 0,2 mg. glucose.

data are not shown. While the concentration of carbonate is not critical, the addition of bicarbonate is definitely harmful.

Table II

Analysis of pure glucose Solutions.

Sample			Ceric sulfate used ml.	Ceric sulfate used 0,1 mg. glucose ml.	Deviation from mean %
ml.	mg. glucose ml.	mg.%			
Series I: 0,00075 N Ceric sulfate.					
2	0,05	50	3,95	7,90	+ 1,0
2	0,10	100	7,73	7,73	— 1,1
2	0.12	120	9,46	7,88	+ 0,8
2	0,14	140	10,85	**7,75**	— 0,9
			Mean	7,82	
Series II: 0,00175 N Ceric sulfate.					
5	0,05	50	3,94	3,15	+ 0,3
2	0,10	100	3,16	3,16	+ 0,6
2	0,20	200	6,26	3,13	— 0 3
2	0,30	300	9,38	3,13	— 0,3
2	0,40	400	12,41	**3,13**	— 0,3
			Mean	3,14	

In order to demonstrate recovery of added sugar to blood filtrates, the data of Table III were obtained. The glucose added

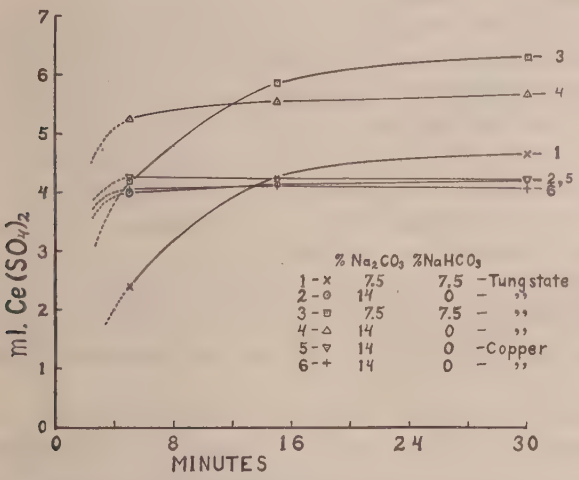


Figure 2. Blood filtrates. Effect of alkalinity and time of heating. 2 ml. samples of 1:10 filtrate.

Table III

Recovery of glucose Added to Rat Blood*.

ml.	Sample	Total glucose found mg./ml.	Added glucose recovered mg.	Error in recovery %
	Filtrate # 1			
2	Filtrate	.140	—	—
2	Filtrate + 0,2 mg. glucose	.238	.196	−2,0
2	Filtrate + 0,4 mg. glucose	.340	.400	0,0
2	Filtrate + 0,6 mg. glucose	.430	.580	−3,3
2	Filtrate + 0,8 mg. glucose	.537	.794	−0,7
	Filtrate # 2			
2	Filtrate	.133	—	—
2	Filtrate + .177 mg. glucose	.309	.176	−0,6

* Glucose was added to blood before deproteinization. Filtrates were all made with a 1 : 10 dilution.

produced a range of concentrations considerably wider than would be encountered physiologically; and, within experimental limits, it was entirely recovered.

Before recording further data on blood filtrates, the question of possible interference of non-glucose materials, and also the question of stability of reagents, should be considered. Ferricyanide solutions have been reported as being somewhat unstable. This we have not been able to confirm with the strength of solution used by us except when they were improperly stored. Solutions a year old have given results identical with freshly-made solutions, provided they had been stored in a clean glass-stoppered bottle. Rubber stoppers, as well as irradiation by daylight in a clear bottle, tend to produce some instability. The interference of numerous materials was checked. The effects of chlorides, sodium sulfate, tungstate, benzoic acid, oxalate, tartrate, urea, amino acids, and lactic acid were studied. Of these, only lactic acid, amino acids, and oxalate produced any interference whatsoever. Lactic acid, added in a concentration of 6 mg. in a 2-ml. sample, produced negligible interference. This amount is several times the physiological limits, and only in extreme concentrations is lactic acid an interfering material. Amino acids, in 10 times the amount found in blood, produced a barely-perceptible effect. Larger amounts caused measurable errors. Somewhat more serious is the question of oxalates added as anti-coagulants. The results obtained with oxalate solutions, in the presence of known quantities of glucose, are recorded in Table IV. With the amounts of oxalate normally added to prevent coagulation, no measurable interference was ever encountered. With copper or zinc filtrates according to SOMOGYI, the metal effectively removed any excess oxalate. It was necessary, with FOLIN-WU filtrates, that not more than 0.5 mg. of oxalate be added per 2 ml. of filtrate. This, again, was an amount far in excess of that necessary to prevent coagulation.

Since M. SOMOGYI [10d], using the SHAFFER-SOMOGYI [3] modification of the SHAFFER-HARTMANN method with copper filtrates, obtained practically the same results as are obtained by fermentative procedures, the present method was compared with it on a number of blood samples. Both copper filtrates and tungstate

filtrates according to FOLIN-WU [2] were used in conjunction with each analytical procedure. The data on blood from rats, rabbits, and normal humans are shown in Table V. In confirmation of other authors, the data obtained with the tungstate filtrates were habitually higher than those obtained with copper filtrates. The method here described yielded slightly higher results on the corresponding filtrate than did the SHAFFER-SOMOGYI modification of the SHAFFER-HARTMANN method; though the difference is well within the limits of clinical interpretation. It is possible that this

Table IV

Effect of Added Potassium Oxalate on Sugar recovery.

Sample (2 ml.)	Ceric sulfate used ml.	End-point
0,4 mg. glucose	6,28	Sharp
0,4 mg. glucose + 0,13 mg. potassium oxalate	6,24	Sharp
0,4 mg. glucose + 0.25 mg. potassium oxalate	6,32	Sharp
0,4 mg. glucose + 0,5 mg. potassium oxalate	6,32	Sharp
0,4 mg. glucose + 1,0 mg. potassium oxalate	6,60	Indistinct
Blank	0,10	Sharp
Blank + 0,25 mg. potassium oxalate	0,10	Sharp

method included, in the determination, a small amount of some non-glucose reducing material which was not determined by the modified SHAFFER-HARTMANN method, or it may be that initial glycolysis caused low results with the latter method. As previously mentioned, the course of glycolysis influences analyses by the present method differently than has been reported with copper reduction methods.

A similar comparison was made against the FOLIN-WU procedure for blood sugar, using blood from cattle, rats, pigs, rabbits, and from both normal and pathological humans. The results are shown in Table VI. Here, again, the same tendencies are noted as with the modified SHAFFER-HARTMANN method; and, in general, the same considerations hold for each. The agreement between methods, using similar filtrates, was within the usual experimental limits, as is shown by the data of Tables V and VI.

Table V

Comparison with SHAFFER-HARTMANN Method.

Sample (2 ml. filtrate)		Present Method		SHAFFER-HARTMANN	
		Copper filtrate mg.%	Tungstate filtrate mg.%	Copper filtrate mg.%	Tungstate filtrate mg.%
Rabbit whole blood (Heart puncture)	1	106	128	102	133
	2	104	127	100	115
	3	120	157	115	137
Rat whole blood (3–5 rats per sample)	1	100	121	91	105
	2	110	136	91	119
	3	109	133	102	123
	4	105	123	100	117
	5	105	126	100	112
Rat serum	1	155	—	152	—
Human blood	1	135	158	131	151
	2	109	125	106	—
	3	120	142	116	132
	4	120	147	118	135
	5	91	124	87	110
	6	96	112	86	102

It was felt that perhaps the small discrepancy in results might be eliminated if the heating temperature was altered. Consequently, a study was made at varying time intervals, and with varying temperatures. Using the same samples of blood, temperatures of 70—100°, and times of 3—45 minutes, the only effect obtained was a more rapid rate of reaction, as is shown in Figure 3. The maximum values obtained were the same in all cases.

In order to compare the results obtained by this method with sugars other than glucose, a series of such sugars were analyzed. Designating the reduction by glucose as 100, the reducing powers of the other sugars are given numerical values. The results are shown in Table VII, the second column of which are the values taken from J. A. HAWKINS [17]. The last column of figures was

[17] J. Biol. Chem., 84, 79 (1929).

Table VI

Comparison with Folin-Wu Method.

Sample (2 ml. filtrate)	Present Method		Folin-Wu	
	Copper filtrate mg.%	Tungstate filtrate mg.%	Copper filtrate mg.%	Tungstate filtrate mg.%
Beef blood	70	—	53	—
Rat blood 1	116	—	104	—
2	87	116	85	105
3	96	118	92	108
4	105	137	103	118
Whole pig blood	62	91	64	80
Pig blood plasma	112	118	110	120
Rabbit blood after insulin	41	52	40	47
Human diabetic blood 1	—	133	—	125
2	200	233	195	218
3	—	186	—	174
4	200	235	197	222
Human normal blood 1	77	109	76	100
2	82	—	76	—
3	88	—	84	—
4	80	—	83	—
5	76	109	71	96
6	129	168	129	143
7	67	—	60	—
8	—	118	—	104
9	—	200	—	180
10	—	184	—	165
Human blood after insulin	54	—	49	—
Human meningitis spinal fluid	—	40	—	35

obtained in this investigation. Due to the use of a common oxidizing agent in the gasometric method and the present method, the correspondence of these data is interesting. It is entirely probable that at least a portion of the differences obtained with different sugars are due to the fact that they are oxidized to different end-products consuming different proportional quanti-

ties of ferricyanide. This explanation is given some weight by the fact that most of the values are close to some multiple of ten. The differences from exact multiples could well be due to uncertainties in the purity of these sugars, as well as to experimental errors.

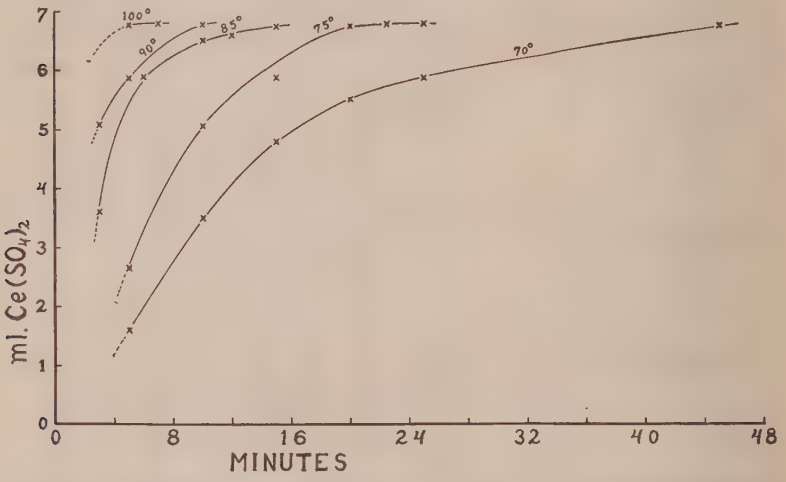


Figure 3. Blood filtrates. Effect of heating temperature. 2 ml. samples of 1:10 copper filtrate.

Table VII
Reducing Power of different Sugars.

Sugar	Gasometric	Present Method
Glucose	100	100
Galactose	79	83
Arabinose	94	99
Mannose	101	105
Levulose	98	99
Lactose	72	77
Maltose	72	80

Discussion.

In considering the method here reported in comparison with other published work on the question of blood sugar determination, several factors must be taken into account. Without exception, the methods published have depended upon rather em-

pirical technique which required a fairly high degree of standardization in order to obtain reproducibility. About the only criterion of the specificity of a method has been its comparison, directly or indirectly, with a fermentative procedure. The only methods which have, with any degree of precision, checked the results obtained by such fermentative methods have been those which employed special deproteinization procedures such as those of M. SOMOGYI [10c, d], which apparently remove most or all of the non-glucose reducing substances. The validity of data obtained by fermentative methods is by no means established. Not only is there an uncertainty with regard to the materials which may be fermented, but the procedure has little inherent precision. Consequently, in addition to approximate agreement with fermentative methods, the factor of reproducibility likewise is important as a criterion of the specificity of a method for glucose. This obviously has never been accomplished by altering the oxidizing agent. In this connection, the use of ferricyanide may not be better than certain of the copper reagents. It is, however, a convenient reagent which gives a smooth oxidation and is probably reduced through a simpler chemical mechanism than the copper reagents. This tends to inspire somewhat more confidence in its general reproducibility.

In comparison with other previously-published methods, the procedure here reported cannot be interpreted as giving a more correct value for true glucose, nor are all other fundamental chemical difficulties better solved than is true with some other procedures. It gives, however, a considerably greater reproducibility with more ease than other methods. The chemistry involved is of the very simplest type, and involves no possible side reactions at any other stage than in the initial oxidation of the glucose. The direct titrimetric procedure involves no necessity for miscellaneous corrections as is true with the gasometric procedure; and, in practice, the method is of the very greatest simplicity. The fact that, in this case, it is the ferrocyanide which is being directly determined gives the method a great advantage over all other ferricyanide procedures which determine the excess reagent added. This is also the probable explanation of why ageing of the ferricyanide has no influence on the results.

Standardization of the procedure is necessary only to a very limited extent, and it has been found very easy for different individuals working independently to check results.

The use of ceric sulfate as a routine reagent for the biochemical laboratory is greatly to be desired, since no other strong oxidizing reagent so far discovered has so many useful features. The reagent is entirely stable when properly stored, and oxidizes through a single valence change of the cerium ion. It will withstand boiling or other drastic treatments without a change in titer, and its strength and range of utility compare very favorably with those of permanganate. In addition, excellent indicators are available, which is not the case with most strong oxidizing agents. For these reasons, it seems highly desirable that this reagent be given a wider place in the field of biological analysis; and, as shown here, it is definitely of service in the determination of blood sugar.

The ease and rapidity with which very small samples are accurately analyzed would justify the substitution of this procedure for many of those techniques which are employed in the clinic, as well as for the more precise uses of the research worker. Certainly the absolute constancy of the factor relating glucose to ceric sulfate is a major advantage, since it eliminates the use of tables and all the uncertainties which are inherent in any method which must be standardized over the entire range of application.

Summary.

A procedure for analysis of glucose solutions and blood is given. It involves the use of ferricyanide as an oxidizing agent and the titration of the ferrocyanide produced with standard ceric sulfate solution.

The method requires far less standardization than is customary, and gives a constant factor relating glucose to ceric sulfate utilized.

It is shown that the method gives about the same values for blood glucose as other commonly-used methods, but has the advantage of a greater rapidity and reproducibility as well as an easier technique.

Eine neue hochempfindliche Tüpfelreaktion auf Cer.

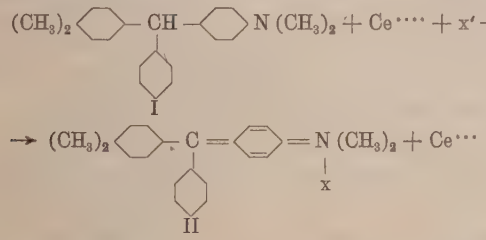
Von

Leonid Kuhlberg,

Kiew.

(Eingelangt am 29. April 1936.)

Einem neuen, empfindlichen Nachweis von Cer kann die Tatsache zugrunde gelegt werden, daß Cer(III)Hydroxyd an der Luft durch Autoxydation in Cer(IV)Hydroxyd übergeht und diese Verbindung in saurer Lösung das Leukomalachitgrün (Tetramethyldiaminotriphenylmethan I) in Malachitgrün (II) gemäß



überführt.

Als Reagens dient eine 1%ige Lösung der Leukoverbindung in 2% Schwefelsäure.

Die Reaktion wird auf folgende Weise ausgeführt: Die zu untersuchende Lösung wird mit einigen Tropfen 1 n-Lauge versetzt und dadurch $Ce(OH)_3$ ausgeschieden. Der Niederschlag wird auf geeignete Weise[1] gesammelt, 3—5mal mit Wasser ausgewaschen, auf ein Filter übertragen und mit einem Tropfen des Reagens angetüpfelt. Die Anwesenheit von Cer wird durch das Auftreten einer blau-grünen oder grünen Färbung erkannt.

[1] Mikrochemie **19**, 183 (1936).

Auf diese Weise läßt sich in einer reinen Cerlösung 0,03 γ Cer in 0,1 ccm Flüssigkeit noch deutlich nachweisen, was einer Verdünnung 1 : 330.000 entspricht. Bei kleinen Cermengen ist die Anstellung einer Blindprobe empfehlenswert.

Nach unseren Versuchen wirken in gleicher Weise wie $Ce(OH)_4$ noch folgende Oxyde bzw. Oxyhydrate: $Mn(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Tl(OH)_3$ und Ag_2O. Man kann eine Störung durch die genannten Metalle nur hintanhalten, wenn man als Fällungsmittel Kalciumcyanid statt Alkalilauge verwendet, wodurch lösliche Komplexsalze entstehen, während $Ce(OH)_3$ zur Abscheidung gelangt.

Diese Methode ist auch bei Anwesenheit großer Quantitäten unmittelbar nicht störender Ionen (z. B. $Cd^{\cdot\cdot}$) bequem, weil auch deren hydroxydische Fällung durch Komplexbildung unterbleibt und dadurch die Gefahr eines Einschlusses von $Ce(OH)_3$ durch andere Hydroxyde beseitigt wird.

Schädlich ist die Anwesenheit von $Th(OH)_4$. Bei einem Verhältnis Th : Ce = 100 : 1, ist der Nachweis von Cer schon recht unsicher. Beim Vorliegen von Thor neben Cer empfiehlt es sich, von dem Umstand Gebrauch zu machen, daß von den Ferrocyaniden dieser beiden Metalle lediglich die Cerverbindung durch Alkalilaugen unter Ausscheidung von Ceriumhydrooxyd zersetzt wird; man kann dadurch Cerspuren auch in Anwesenheit großer Thoriummengen nachweisen, wenn man folgendermaßen verfährt.

Der zu untersuchenden Lösung werden einige Tropfen einer gesättigten Lösung von gelbem Blutlaugensalz und danach Cyankalium und Lauge beigefügt, filtriert, ausgewaschen und der Wirkung des Reagens ausgesetzt; in 5—10 Sekunden erscheint die charakteristische Färbung. Auf diese Weise lassen sich noch bei einem 1000fachen Thorüberschuß die früher angegebenen Cermengen erkennen.

Bei Anwesenheit großer Mengen von Silber- und Thallosalzen und auch von Erdalkalimetallen empfiehlt es sich, zunächst mit einer Lösung von Natriumchlorid und Natriumsulfat zu fällen und mit der vom Niederschlag dekantierten Lösung den Cernachweis nach einer der beschriebenen Varianten auszuführen. Beispielsweise wurden 0,2 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit mit 2—3 Tropfen eines Chlorid-Sulfat-Gemenges versetzt, gut durchgemischt und dekantiert. Dem neutralen Dekantat werden 2—3 Tropfen einer

gesättigten gelben Blutlaugensalzlösung, 10% Cyankaliumlösung in Überschuß (0,5 ccm) und 3 –4 Tropfen normaler Alkalilauge zugesetzt, dann filtriert, 3—5mal mit Wasser ausgewaschen und zuletzt mit der Reagenslösung angetüpfelt. In Anwesenheit von Cerium erscheint eine blau-grüne Färbung.

Darstellung von Leukomalachitgrün[2].

Ein Gemenge von 12½ g Dimethylanilin, 5 g frisch destilliertem Benzaldehyd und 5 g frisch geschmolzenem und gut zermahltem Zinkchlorid wird im Laufe von vier Stunden auf einem Wasserbade in einer Porzellanschale unter ständigem Umrühren erwärmt.

Die erhaltene dichte Masse wird mit heißem Wasser übergossen und heiß in einen Halbliterkolben überführt. Das nicht verbrannte Dimethylanilin wird mittels Wasserdampf entfernt. Nach Abkühlung des Gemenges gießt man das Wasser von der an den Kolbenwänden festgesetzten basischen Leukoverbindung ab, wäscht dieselbe einige Male mit kaltem, destilliertem Wasser aus und entfernt dasselbe nach Möglichkeit. Die Leukoverbindung wird hierauf am Wasserbade in einer genügenden Menge warmem Alkohol aufgelöst und die filtrierte Lösung über Nacht stehen gelassen, wobei das basische Salz in Form farbloser Kristalle ausscheidet. Man wäscht dieselben am Büchnertrichter mit Alkohol aus und läßt nochmals umkristallisieren. Das Endprodukt wird zwischen Filtrierpapierbogen getrocknet und in einer gut verschließbaren dunklen Flasche aufbewahrt.

[2] A. **217**, 250 (1883).

Kolorimetrische Bestimmungen mit Hilfe des Lange-Roth'schen Photometers.

I. Mitteilung.

Von

E. B. Hatz.

Aus der Medizinischen Klinik der kgl. ung. F. J. Universität in Szeged,
Direktor: Prof. Dr. Stefan Rusznyák.

(Eingelangt am 16. Mai 1936.)

Die Budapester Firma Erdélyi & Szabo beabsichtigt die Einführung eines lichtelektrischen Photometers, der nach dem System Lange-Roth[1] konstruiert wurde und überließ uns ihre neue

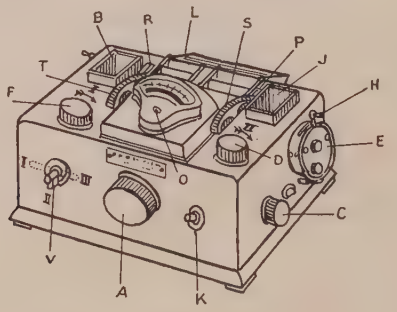


Abb. 1.

Konstruktion zur Erprobung. Wir haben den neuen Apparat an mehreren, im klinischen Laboratorium üblichen kolorimetrischen Bestimmungen erprobt und möchten über unsere Erfahrungen kurz berichten.

Die wesentlichsten Bestandteile des Instrumentes sind zwei, durch ein und dieselbe Glühlampe beleuchtete Photoelemente (E),

[1] Dr. Roth Pál: Klinikai laboratoriumi mérömódszerek Lange-Roth Fényelektromos fotometerhez (Budapest).

die kompensiert gekuppelt sind, so daß der Reststrom mit Hilfe eines eingebauten Galvanometers (O) gemessen werden kann. Bei gleicher Belichtung der beiden Zellen zeigt die Galvanometernadel keinen Ausschlag; werden jedoch die zwei Zellen mit verschiedener Intensität belichtet (z. B. dadurch, daß man die Lichtstrahlen durch Lösungen von verschiedener Lichtabsorptionsfähigkeit passieren läßt), so zeigt die Galvanometernadel einen Ausschlag, dessen Größe genau mit der Belichtungsdifferenz der zwei Zellen, d. h. mit der Differenz der Absorptionsfähigkeit der angewandten Lösungen proportional ist.

Die Glühbirne kann (nach Zwischenschalten eines geeigneten Transformators) an die Beleuchtungsstromleitung, oder auch unmittelbar an eine Akkumulatorenbatterie von 6 V angeschlossen werden. Schalter „V" dient zum Um- und Ausschalten des Galvanometers. Das Galvanometer ist bei Stellung II ausgeschaltet. Will man die zu messende — das größere Absorptionsvermögen zeigende — Flüssigkeit in die rechts eingesetzte (J) Küvette einfüllen, so muß der Schalter „V" in Stellung III gebracht werden; beabsichtigt man die Meßküvette links (B) einzusetzen, wird der Schalter in Stellung I gebracht. Von den zwei eingebauten Widerständen wird F zur Feineinstellung, D zur Grobeinstellung des Galvanometers gebraucht. — Als Monochromatoren dienen verschiedene Lichtfilter, die auf einer drehbaren Scheibe angebracht sind (P, R).

Die Einstellung des Apparates: Vor der Messung wird das Galvanometer mit Hilfe der Schraube O genau auf den Nullpunkt eingestellt. Nun schaltet man die Lampe ein, und bringt den Schalter „V" in Stellung III. Es empfiehlt sich, nach Einschaltung der Lampe 5—10 Minuten abzuwarten und erst nachher die Bestimmung vorzunehmen. Die Schraube D des einen Widerstandes wird in der entgegengesetzten Richtung des angebrachten Pfeiles fast bis zum Anstoß gedreht und hierauf die Lampe mit Hilfe der Schraube A zentriert. Ist dies richtig durchgeführt, so steht der Zeiger des Galvanometers auf dem Nullpunkt und darf seine Lage auch nach dem Verdrehen der Widerstandsschrauben nicht ändern. Nun werden D und F in der Richtung des Pfeiles bis zum Anstoß zurückgedreht und der gefederte Knopf C — im Sinne des Uhrzei-

gers — bis zum Anstoß gedreht. Dadurch wird die Photozelle E vollkommen verdunkelt. Jetzt stellt man mit Hilfe der Widerstände D und F die Galvanometernadel genau auf 100. Läßt man den Knopf C wieder los, so muß die Galvanometernadel genau auf den Nullpunkt zurückkehren. Sollte dies nicht der Fall sein, so muß durch geringe Verschiebung von A die Lage der Lampe korrigiert und die früher beschriebene Kontrolle (Einstellen des Galvanometers auf 100 usw.) nochmals wiederholt werden. In der Regel begnügt man sich nicht mit einer Kontrolle, auch wenn diese gleich befriedigend ausfällt.

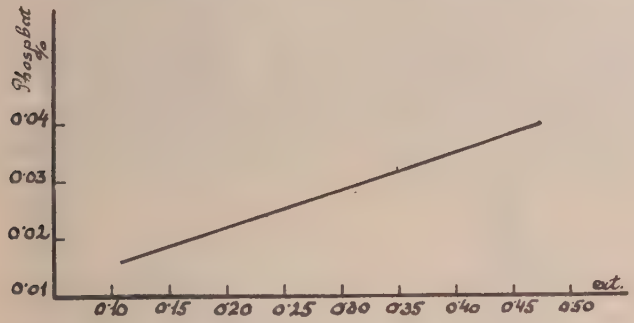
Die Messungen wurden folgend durchgeführt: Zunächst wurden zwei gleiche Küvetten mit dest. Wasser angefüllt (vorausgesetzt, daß die Reaktionslösungen ebenfalls Wasser als Lösungsmittel haben) und bei J, bzw. B in den Apparat eingeschoben. Unter diesen Bedingungen wurde der Apparat — wie oben angegeben — eingestellt. Nun wurde aus der auf der rechten Seite (J) befindlichen Küvette das Wasser entleert und die zu messende farbige Lösung eingefüllt. Der Ausschlag der Galvanometernadel zeigt unmittelbar die Absorption der Lösung in Prozenten an. Auf der Skala E kann man die Extinktion ablesen.

Zwecks Ausschaltung der allgemein bekannten Fehler der kolorimetrischen Bestimmungen führten wir Bestimmungen auch in der Weise aus, daß die links (B) eingeführte Küvette nicht mit dest. Wasser, sondern mit einer Standardlösung angefüllt war, die gleichzeitig mit der zu bestimmenden Lösung bereitet wurde. Dadurch wurde der Unterschied eliminiert, der in der Farbe gleichkonzentrierter Reaktionslösungen, die zu verschiedenen Zeitpunkten bereitet wurden, fallweise auftreten kann und auf nicht genügend genau reproduzierbare, bzw. allgemein vernachlässigte Versuchsbedingungen zurückzuführen ist.

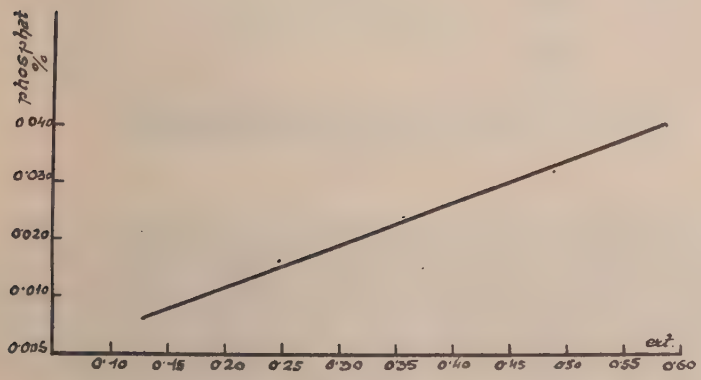
Von den vielen, in der klinischen Laboratoriumspraxis gebräuchlichen kolorimetrischen Bestimmungsmethoden wurden bisher folgende zur Prüfung der Brauchbarkeit des neuen Instrumentes herangezogen: Phosphat-Bestimmung im Blut nach C. Fiske-Y. Subarow; Eisenbestimmung im Blut nach R. Wilstätter, Harnsäure-Bestimmung im Blut und Harn nach O. Folin und H. Wu; Cholesterinbestimmung im Blut nach V. C. Myers und E. L. Wardel, Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration nach

L. MICHAELIS und schließlich p_H-Bestimmung im Blut nach E. G. CULLEN.

Phosphatbestimmung im Blut nach FISKE-SUBAROW[2]. Zur Ermittlung der Phosphatkurve stellten wir zwei Versuchesreihen an: 1. Die zu bestimmende Lösung wurde auf der rechten Seite (J) eingeführt, während die



Kurve 1.



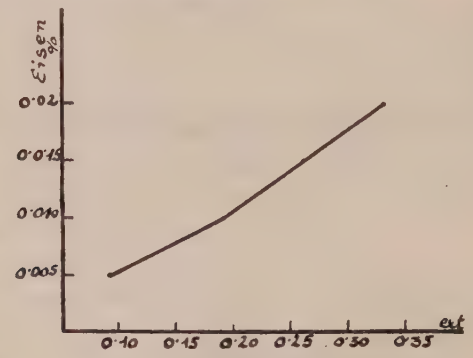
Kurve 2.

links (B) eingeschobene Küvette mit dest. Wasser angefüllt wurde (Kurve 1); 2. die zu bestimmende Lösung wurde auf der rechten Seite (J) eingeführt, während die links (B) eingeschobene Küvette, die aus 1 ccm einer Standardlösung

[2] J. of biol. Chem. **66**, 375 (1925).

(1 ccm = 0,08 mg P) immer unter denselben Versuchsbedingungen bereitete blaue Lösung enthielt (Kurve 2). — Bei beiden Versuchsreihen wurde das blaue Filter und 10-mm-Küvetten verwendet. — Bei der Bestimmung des anorganischen Phosphats wurden — von der Vorschrift abweichend — aus dem trichloressigsaurem Filtrat nicht 5, sondern 10 ccm in einem 25-ccm-Meßkolben eingeführt; dementsprechend wurden aus der Molybdat II-Lösung 2,5 ccm, aus der Aminonaphtolsulfosäurelösung 1 ccm zugesetzt. Die aus der Tabelle abgelesenen P-Werte sind durch zwei zu dividieren.

Bestimmung des Eisens im Blut[3]. 0,1 ccm Blut werden in einem kleinen Kolben eingeführt, die Pipette mit dest. Was-



Kurve 3.

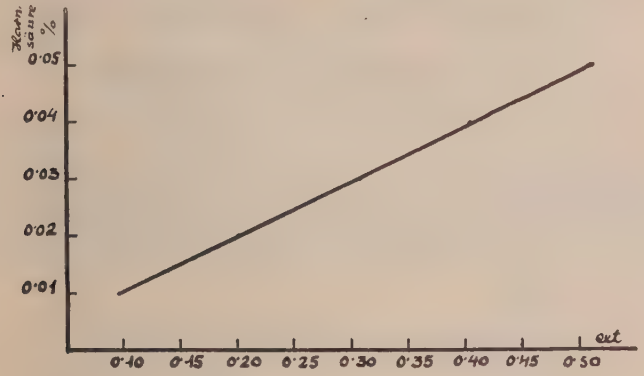
ser nachgespült und die Lösung mit 0,8 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Man erwärmt anfangs mit kleiner, später mit voller Flamme solange, bis das Entweichen weißer Schwefelsäuredämpfe merkbar wird. Man läßt erkalten und setzt die feuchte Veraschung mit 0,5 ccm Wasserstoffsuperoxyd solange fort, bis die Lösung vollkommen farblos wird. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung in einen 25-cm-Meßzylinder, spült mit Wasser nach, so daß das Gesamtvolum 15 ccm ausmacht, ergänzt mit 15%iger Kaliumrhodanidlösung bis auf 25 ccm und schüttelt gut durch. Die kolorimetrische Bestimmung soll nach 10 Minuten erfolgen. — Die Bestimmungen wurden ohne Filter in 10-mm-Küvetten

[3] Methode von R. Willstätter, Chem. Ber. **53**, 1152 (1920).

durchgeführt. Die Küvette mit der Lösung wurde rechts eingeschoben, während auf die linke Seite eine mit dest. Wasser beschickte Küvette eingestellt wurde (Kurve 3).

Bestimmung der Harnsäure im Harn und Blut[4].

Bei diesen kolorimetrischen Bestimmungen wurde das grüne Filter angewendet. Die Lösung wurde in einer 10-mm-Küvette rechts eingeführt, während links eine mit dest. Wasser beschickte 10-mm-Küvette eingestellt wurde. Wird die Bestimmung der Harnsäure im Blut nach der Originalvorschrift durchgeführt, so müssen die aus der Tabelle abgelesenen Prozente der Harnsäure durch 2,5 dividiert werden (Kurve 4).



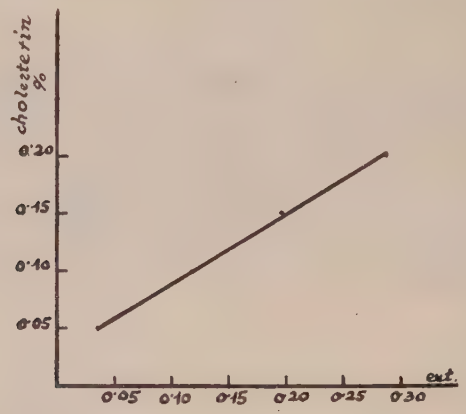
Kurve 4.

Bestimmung des Cholesterins[5]. Bei diesen kolorimetrischen Bestimmungen wurde das grüne Filter angewendet. Die Lösung wurde in der 10-mm-Küvette rechts eingeführt, während die links eingeschobene Küvette mit einer Cholesterin-Standardlösung beschickt wurde, die 0,0025 g Cholesterin pro 100 ccm Chloroform enthielt; 10 ccm dieser Standardlösung wurden vor dem Einfüllen mit 4 ccm Esissigsäureanhydrid und 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Der aus 1 ccm Blut gewonnene Chloroformauszug wurde ebenfalls auf 10 ccm ergänzt und

[4] O. Folin und H. Wu, J. of biol. Chem. **38**, 459 (1919); O. Folin, J. of biol. Chem. **86**, 176 (1930).

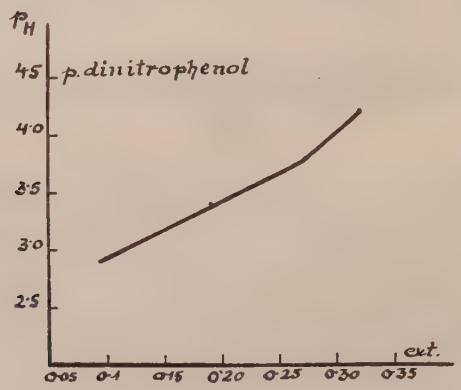
[5] V. C. Myers und E. L. Wardell, J. of biol. Chem. **36**, 147 (1918).

nachher mit 4 ccm Essigsäureanhydrid und 10 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt (Kurve 5).



Kurve 5.

Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration[6]. Bei diesen Bestimmungen wurde das blaue Filter angewendet und die Lösung in der 10-mm-Küvette rechts einge-

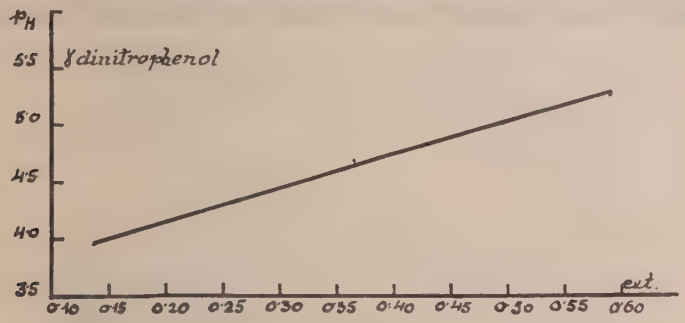


Kurve 6.

führt; links wurde eine mit dest. Wasser beschickte 10-mm-Küvette angebracht (Kurve 6, 7, 8, 9).

[6] L. Michaelis, Deutsche Med. Wochenschrift, 1921.

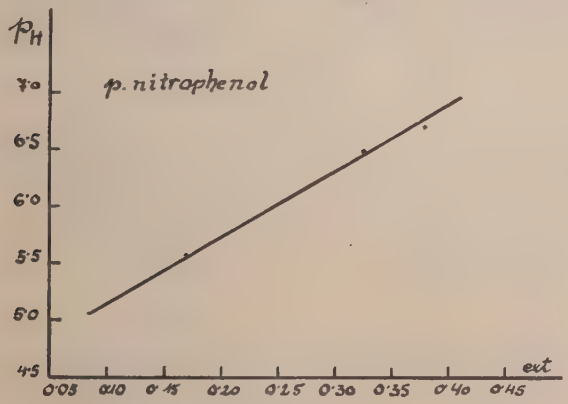
p_H-Bestimmung im Blut nach E. G. Cullen[7]. Für die p_H-Bestimmung mittels Phenolrot ist der Apparat nicht geeignet, da weder durch Änderung des Filters, noch durch Steigerung der



Kurve 7.

Galvanometerempfindlichkeit bei den verschiedenen p_H-Werten ein verwertbarer Unterschied wahrzunehmen ist.

Nach unseren Erfahrungen hat sich das Instrument in der klinischen Laboratoriumspraxis gut bewährt, da es zur Durchführung

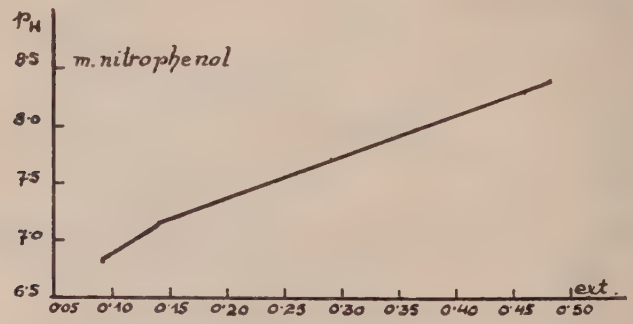


Kurve 8.

der meist gebrauchten kolorimetrischen Messungen gut geeignet ist. Die Fehlergrenze betrug bei einigen Bestimmungen nur

[7] Journ. of biol. Chem. **52**, 501 (1922).

± 1—2%, bei manchen auch ± 4—5%. Es ist selbstverständlich, daß für die größte, erreichbare Genauigkeit die exakte Einstellung des Galvanometers auf 0 bzw. 100 Voraussetzung ist. Die Richtigkeit der Einstellung muß auch während der Messungen öfter kon-



Kurve 9.

trolliert werden. Das Instrument erwärmt sich bei längerem Gebrauch und büßt dadurch seine Empfindlichkeit ein; deshalb ist es empfehlenswert, die Lampe zeitweise auszuschalten und die Messungen erst nach dem Abkühlen des Apparates fortzusetzen.

Über einige neue Ausführungsformen der Elektro-Tüpfelanalyse.

Von

H. Fritz,

Wien.

(Eingelangt am 25. Mai 1936.)

II. Die Elektro-Strichmethode.

In der Praxis der Edelmetallprüfung ist seit langem die sogenannte Strichmethode bekannt, deren Ausführung hier nicht näher erörtert werden soll. Die Elektro-Tüpfelanalyse ermöglicht eine analoge Prüfmethode für Metalle, Legierungen und sonstige elektrisch leitende Stoffe, die zweckmäßig als „Elektro-Strichmethode" bezeichnet werden könnte. In der vorangehenden Mitteilung[1] wurde versucht, eine Einteilung der bisher bekannten Ausführungsformen und Verfahren der Elektro-Tüpfelanalyse vorzunehmen und dabei zwei Hauptgruppen von Elektro-Tüpfelverfahren unterschieden, nämlich 1. solche, die o h n e, und 2. solche, die m i t Zuhilfenahme einer besonderen Stromquelle arbeiten. Die Elektro-Strichmethode, welche im Nachstehenden besprochen wird, kann in b e i d e n der eben genannten Hauptgruppen der Elektro-Tüpfelanalyse zur Anwendung gelangen. Die Versuchsanordnung bleibt die gleiche, nur wird in dem einen Falle ohne Stromzuführung gearbeitet.

Die Elektro-Strichmethode unterscheidet sich von der normalen Ausführungsform der Elektro-Tüpfelanalyse lediglich dadurch, daß das zu untersuchende Material auf einem mit Reagenslösung getränkten und auf einem Stückchen Aluminiumblech flach aufgelegten Papierstreifen b e w e g t wird. Erfolgt diese Bewegung o h n e Stromzuführung, so wirkt lediglich das elektrochemische Element stromerzeugend, welches aus dem Aluminiumblech als

[1] H. Fritz, Mikrochemie, **19**, 6 (1935).

negativem Pol und aus dem zu prüfenden Metall, bezw. der Metalllegierung als positiven Pol gebildet wird, wobei die Reagenslösung, mit welcher der Papierstreifen getränkt ist, den Elektrolyten bildet, in welchen die beiden Pole des Elementes tauchen. Ein einfaches Beispiel möge die rasche Wirkung der Elektro-Strichmethode bei Ausführung o h n e besondere Stromquelle veranschaulichen. Legt man beispielsweise auf ein Stückchen Aluminiumblech einen mit Ferricyankaliumlösung getränkten Papierstreifen und schreibt mit einem Eisendraht (Grammophonnadel oder dgl.) auf dem chemisch präparierten Papierstreifen mit normaler Geschwindigkeit, so erscheinen die Schriftzeichen alsbald blau gefärbt. Dies geschieht, ohne daß der untersuchende Chemiker irgendwelche chemische Operationen, wie Lösen des Untersuchungsmaterials usw., vorzunehmen hat. Der mit Reagenslösung präparierte Papierstreifen versieht somit die Funktion der Strichtafel bei der Edelmetallprüfung; die Auflösung des Untersuchungsmaterials erfolgt bei der Elektro-Strichmethode durch den elektrischen Strom, der, je nach der gewählten Ausführungsform, entweder besonderen Stromquellen entnommen oder von dem jeweils vorliegenden Element geliefert wird. Die Elektro-Strichmethode stellt also eine a u t o m a t i s c h e qualitative Analysenmethode dar. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Strich gezogen wird, und die Intensität der auftretenden Farbreaktion stehen bei gleichbleibender Stromstärke miteinander in Beziehung, und zwar so, daß eine starke Färbung bei raschem Ziehen des Striches auf einen hohen Prozentgehalt des jeweils nachzuweisenden Elementes im Untersuchungsmaterial schließen läßt und umgekehrt. Daß hier die Empfindlichkeit der verwendeten Farbreaktion eine entscheidende Rolle spielt, ist selbstverständlich. Für diese Ausführungsform der Elektro-Tüpfelanalyse kommen daher nur hochempfindliche und spezifische Reaktionen in Frage, von denen ja bereits eine ganze Reihe in der Fachliteratur [2] beschrieben wurde.

Bei Ausführung der Elektro-Strichmethode m i t Zuhilfenahme einer besonderen Stromquelle ändert sich an der Versuchsanordnung selbst nichts. Es muß nur der negative Pol der Stromquelle

[2] F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl., Leipzig 1935.

mit dem Aluminiumblech verbunden werden, während das zu untersuchende Material an dem positiven Pol angeschlossen wird. Zweckmäßig wird letztere Verbindung in der Weise vorgenommen, daß ein Stab aus isolierendem Material, etwa Trolit, an einem Ende mit einer Bohrung versehen wird, in welche eine Metallschraube seitlich eingreift. Das zu untersuchende Material wird in diese Bohrung eingeführt und mit der Schraube, an welche der positive Pol der Stromquelle angeschlossen ist, festgeklemmt; auch eine am isolierten Griff befestigte Schlitzklemme ist zweckdienlich. Man kann nun mit dieser einfachen Vorrichtung genau so Striche ziehen oder schreiben, wie mit einem Bleistift. Wie an anderer Stelle [3] gezeigt wurde, laufen verschiedene Farbreaktionen beim Elektrotüpfeln in Zeiträumen von weniger als $^1/_{100}$ Sekunde ab, so daß bei richtiger Wahl des Reagenses der qualitative chemische Nachweis gewisser Elemente nach der Elektro-Strichmethode nur Bruchteile einer Sekunde beansprucht. Überdies erfordert diese Ausführungsform der Elektro-Tüpfelanalyse, wie früher erwähnt wurde, keinerlei chemische Manipulationen; die manuelle Tätigkeit des untersuchenden Chemikers beschränkt sich somit lediglich auf das Auflegen des mit Reagenslösung getränkten Papierstreifens auf das Aluminiumblech, bezw. bei Verwendung einer Stromquelle auf das Einspannen des Untersuchungsmaterials in den isolierenden Halter und das Anschalten der Stromquelle.

Die Verwendung von Wechselstrom als Stromquelle, über die später eingehend berichtet wird, ist auch bei der Elektro-Strichmethode ohne weiteres möglich. Der Unterschied gegenüber Gleichstrom besteht zunächst darin, daß der gezogene Farbstrich auf dem präparierten Papier als strichlierte Linie erscheint, in welcher die gefärbten Stellen jene Halbperiode des Wechselstromes darstellen, in welcher das Untersuchungsmaterial als Anode fungierte. Selbstverständlich wird der gezogene Strich nur dann strichliert erscheinen, wenn die Geschwindigkeit, mit welcher er gezogen wurde, der Periodenzahl des verwendeten Wechselstromes entsprechend groß genug war; bei normalem Lichtnetz-Wechselstrom (50 Perioden) wird dies mit freiem Auge kaum wahrnehmbar sein.

Die Elektro-Strichmethode stellt eine den Erfordernissen der

Praxis angepaßte Modifikation meiner an anderer Stelle[3] beschriebenen Elektro-Tüpfelmethode dar. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Methoden besteht darin, daß bei der Elektro-Strichmethode statt einer rotierenden Kathode eine, in der Papierebene bewegte Anode verwendet wird. Die Elektro-Strichmethode, welche ohne komplizierte Apparatur, mit den einfachsten Hilfsmitteln, ohne oder mit Verwendung einer Stromquelle (Gleich- oder Wechselstrom), innerhalb weniger Sekunden qualitative chemische Einzelnachweise ermöglicht, dürfte nach Ausarbeitung eines brauchbaren Tüpfelanalysenganges auch bei der vollständigen qualitativen Analyse komplizierter Legierungen wertvolle Dienste leisten. An dieser Stelle sei auf einen wesentlichen Unterschied der beiden Ausführungsformen der Elektro-Strichmethode (ohne, bezw. mit Benützung einer besonderen Stromquelle) hingewiesen, der in der Praxis berücksichtigt werden muß und die universelle Anwendung der erstgenannten Ausführungsform in Frage stellt. Wird nämlich keine besondere Stromquelle verwendet, so steht für den sich abspielenden elektrochemischen Prozeß der anodischen Auflösung des Untersuchungsmaterials nur eine unveränderliche maximale elektromotorische Kraft zur Verfügung, welche dem aus der Aluminiumkathode und aus dem Untersuchungsmaterial (Anode) gebildeten Element zukommt. Es besteht daher bei dieser Ausführungsform der Elektro-Strichmethode keine Möglichkeit, die elektromotorische Kraft über diesen theoretisch bedingten Maximalbetrag hinaus zu erhöhen. Die Menge des in Lösung gehenden Metalles, die von der Stromstärke abhängig ist, kann also bei dieser Versuchsanordnung nur durch Änderung des Widerstandes des mit Reagenslösung getränkten Papierstreifens, d. h. nur innerhalb sehr enger, praktisch unzureichender Grenzen willkürlich beeinflußt werden.

Anders verhält es sich bei Verwendung einer besonderen Stromquelle zum Elektro-Tüpfeln nach der Strichmethode. Bei dieser Ausführungsform kann durch Hintereinanderschalten mehrerer Elemente oder Akkumulatoren die Spannung und damit, bei gleichbleibendem Widerstand, die Stromstärke beliebig erhöht und dadurch eine vermehrte Auflösung des als Anode geschalteten Untersuchungsmaterials erreicht werden. Dies wurde in der früheren

[3] H. Fritz, Ztschr. analyt. Chem., **78**, 418 (1929).

Veröffentlichung [3] an Hand einer Vergleichsfarbtafel gezeigt. Die Möglichkeit, die Konzentration der anodisch in Lösung gehenden Ionen nach Belieben zu verstärken, ist der ausschlaggebende Vorteil aller Elektro-Tüpfelverfahren, welche eine besondere Stromquelle verwenden. Die Ausnützung dieses Vorteiles bedeutet praktisch nichts anderes, als daß man in jedem Falle die für die jeweils angewandte hochempfindliche Farbreaktion erforderliche Grenzkonzentration ohne zeitraubende Manipulation unbedingt erreicht, was bekanntlich in der normalen Tüpfelanalyse nicht immer der Fall ist, bzw. mit erheblichem Zeitaufwand verbunden sein kann.

Der Verbrauch an Untersuchungsmaterial stellt ein Minimum dar, wie aus der in meiner schon zitierten Arbeit [3] veröffentlichten Tabelle hervorgeht. Es gibt augenblicklich nur ganz wenige Analysenmethoden, welche mit derart verschwindend geringen Mengen an Untersuchungsmaterial das Auslangen finden, wie die Elektro-Tüpfelverfahren. Ferner ist bemerkenswert, daß alle diese hochempfindlichen Analysenmethoden ohne Benützung einer Mikrowaage arbeiten und es kann heute wohl kaum noch einem Zweifel unterliegen, daß das weitere Vordringen in das Gebiet der Ultra-Mikroanalyse in weitestgehendem Maße von der Heranziehung speziell elektrischer Meßmethoden, bezw. ihrer Kombination mit optischen Methoden zu mikroanalytischen Zwecken abhängig sein wird. Bei dieser tiefgreifenden Umstellung der Arbeitsmethodik der analytischen Chemie erscheint die Mitarbeit der Physiker unerläßlich.

Wir stehen augenblicklich erst am Beginne der Entwicklung eines neuen Zweiges der qualitativen anorganisch-chemischen Analyse, nämlich der automatischen Mikro-Rapidanalyse, deren Ausführungsdauer nur noch Minuten betragen dürfte und bei der nur wenige Gamma Untersuchungsmaterial verbraucht werden. In diesem Zusammenhange sei auf die interessanten Arbeiten Djatschkowskis [4] und seiner Mitarbeiter hingewiesen, durch welche die Ausdehnung der Elektro-Tüpfelverfahren auch auf die qualitative chemische Untersuchung von Lösungen möglich erscheint. Dadurch würde eine Lücke geschlossen, die bis-

[4] S. I. Djatschkowski, W. Ustinskaja, Mitropolski, C. 1934, II., 97.

her hinsichtlich der universellen Anwendungsmöglichkeit der Elektro-Tüpfelverfahren bestand, da das Elektrotüpfeln auf Metallstreifen die einzige bisher bekannte Ausführungsform der Elektro-Tüpfelanalyse von Lösungen war.

III. Die Verwendung von Wechselstrom in der Elektro-Tüpfelanalyse.

In einer an anderer Stelle[3] veröffentlichten Arbeit wurde eine Abbildung gebracht, auf welcher die Aufzeichnung ersichtlich ist, welche ein Wechselstrom mit einer Frequenz von 70 Perioden bei Verwendung eines Eisenstiftes als Anode und von Ferrocyankaliumlösung als Tränklösung des Papierstreifens ergab. Diese Abbildung läßt die Stromstöße (während welcher der Eisenstift als Anode fungierte) als blaue Farbstriche erkennen, während die Gegenstromstöße (Eisenstift Kathode) als Unterbrechungen der blauen Farbstriche deutlich sichtbar sind. Bei diesen Versuchen wurde als rotierende Elektrode eine Messingwalze benützt. Die nähere Betrachtung der für diese Wechselstromversuche verwendeten, mit Ferrocyankalium getränkten Papiere ergab, daß auf der Rückseite derselben die Gegenstromstöße (Eisenstift Kathode, Messingwalze Anode) als braune Farbstriche erschienen. Diese Versuche lassen erkennen, daß bei Verwendung von Wechselstrom in der Elektro-Tüpfelanalyse der gleichzeitige Nachweis von zwei Elementen mit einer einzigen Reagenzlösung und auf ein und demselben Papierstreifen ohne vorhergehende Trennung bzw. Maskierung praktisch möglich ist, wenn eine Elektrode bewegt wird, somit die Aufzeichnung des Stromes in Form eines Farbstriches erfolgt. Die Voraussetzung hiefür ist, daß die beiden Elektroden ihre Polarität regelmäßig wechseln, also abwechselnd als Kathode und als Anode fungieren, was bei Anwendung von Wechselstrom zutrifft. Die Färbungen treten bei diesen Versuchen zwar auf verschiedenen Seiten des Papierstreifens auf, doch stört dies in diesem Falle nicht.

Nach diesen Versuchsergebnissen war es naheliegend, auch für die Elektro-Tüpfelanalyse mit ruhenden Elektroden das Wechselstrom-Lichtnetz als Stromquelle zu benützen, zumal die Transformierung von Wechselstrom sehr einfach und ohne große Ko-

sten durchführbar ist. Am besten verwendet man einen gewöhnlichen Klingeltransformator und entnimmt die jeweils erforderliche Spannung (3, 5 oder 8 Volt) den Klemmen desselben.

Die Verwendung von Wechselstrom in der Elektro-Tüpfelanalyse bietet gegenüber der Verwendung von Gleichstrom eine Reihe von Vorteilen: Vereinfachung der Arbeitsmethodik, Beschleunigung des Arbeitsganges, vielleicht auch Trennungsmöglichkeiten, die bei Verwendung von Gleichstrom nicht in Frage kommen. Vor allem aber ist uns durch Anwendung von Wechselstrom die Möglichkeit gegeben, zwei chemische Nachweise auf einem Reagenspapier gleichzeitig durchzuführen, wobei als Elektroden entweder zwei gleiche oder zwei verschiedene Proben aus elektrisch leitendem Material dienen können. In beiden Fällen kann der gleichzeitige Nachweis zweier verschiedener Elemente in einem Arbeitsgang ohne Trennung dadurch erfolgen, daß an den beiden Enden des Tüpfelpapierstreifens je ein Tropfen zweier verschiedener Reagenslösungen, z. B. Dimethylglyoxim an einem und Benzoinoxim am anderen Ende, aufgebracht wird. Auf jedes der beiden Enden wird nun ein Stückchen der zu untersuchenden Legierung oder dgl. aufgelegt und der dazwischen liegende Teil des Tüpfelpapiers mit einer geeigneten Leitsalzlösung (Ammonchlorid, Kaliumsulfat usw.) befeuchtet. Nach Einschaltung des Wechselstromes werden in jeder Halbperiode abwechselnd von der jeweils als Anode fungierenden Probe Ionen in das Papier getrieben, die bei Vorhandensein des gesuchten Elementes die entsprechende Färbung hervorrufen.

Es ist selbstverständlich, daß die für das Arbeiten mit Wechselstrom dienenden Reagenzien gewisse Forderungen und Voraussetzungen erfüllen müssen. Vor allem wären solche Reagenzien zu verwenden, die mit dem nachzuweisenden Element unlösliche Verbindungen liefern, um die kathodische Wiederabscheidung des in der einen Halbperiode anodisch in Lösung gegangenen Ions in der darauf folgenden Halbperiode zu verhindern. Die Berücksichtigung dieser Möglichkeit gilt natürlich nur für Versuchsanordnungen mit ruhenden Elektroden und fällt bei Verwendung einer bewegten Elektrode weg; im letztgenannten Falle besteht ja keine Möglichkeit zu einer kathodischen Abscheidung, da infolge der Bewegung der Elektrode die durch den

Gegenstromstoß zurückzutreibenden Ionen räumlich von dieser schon zu weit entfernt sind. Es ist aber gleichgültig, ob sich die Elektrode gradlinig in der Papierebene fortbewegt oder rotiert. Jedenfalls ist zu beachten, daß die in der Tüpfelanalyse vorliegenden Verhältnisse von denen der normalen Elektroanalyse grundverschieden sind und daß es im allgemeinen nicht zulässig sein wird, letztere zur Beurteilung ersterer heranzuziehen. Vielmehr erfordern diese grundverschiedenen Verhältnisse dringend die Durchführung besonderer Versuchsreihen, über deren Ergebnisse fallweise berichtet werden wird. Auf Grund der bisher vorliegenden Veröffentlichungen über Wechselstromwirkung [5] [6] lassen sich augenblicklich die Vorteile, die die Verwendung desselben in der Elektro-Tüpfelanalyse bieten kann, noch nicht annähernd überblicken, dies um so weniger, als die Zahl derartiger Veröffentlichungen leider als recht spärlich bezeichnet werden muß.

Welche Wichtigkeit der Wahl eines geeigneten Papiers bei Wechselstromversuchen mit ruhenden Elektroden in der Tüpfelanalyse zukommt, geht aus nachstehenden Überlegungen hervor: Ein sehr stark saugfähiges Papier, wie z. B. das normale Tüpfelpapier, wird die in Lösung gegangenen Ionen in erheblichem Maße adsorptiv festhalten und so der Wirkung des Gegenstromstoßes weitgehend entziehen [7]. Es ist also wichtig, ein Papier zu wählen, das die in Lösung gehenden Ionen länger an der Oberfläche zurückhält, d. h. ein rasches Hindurchdiffundieren derselben verhindert. Die Verhältnisse werden noch dadurch weiter kompliziert, daß auch die Bildungsgeschwindigkeit der entstehenden Reaktionsprodukte von größter Bedeutung ist; denn es ist klar, daß die jeweils anzuwendende chemische Reaktion bereits in dem Zeitpunkt irreversibel abgelaufen sein muß, in welchem der Gegenstromstoß der folgenden Halbperiode des Wechselstromes erfolgt. Auch die Klärung dieser Fragen wird eingehende Versuche notwendig machen. Bei Verwendung von Gleichstrom verbleiben a l l e im untersuchten Material vorhandenen Bestandteile im Papier, und das nachzuweisende Element ist fast immer von größe-

[5] Le Blanc, Elektrochemie. 10. Aufl. Akadem. Verlagsgesellschaft Leipzig, 1922, S. 355.

[6] Umberto Sborgi, Chem. Ztg. 1925, II, 707.

[7] S. L. Bhatia, Kolloid-Ztschr., **50**, 55—58.

ren Mengen anderer Elemente begleitet, was zu Erschwerungen des Nachweises bezw. zur Beeinträchtigung seiner Empfindlichkeit führen kann. Bei Anwendung von Wechselstrom besteht dagegen begründete Aussicht, daß, geeignetes Papier vorausgesetzt, die unerwünschten Begleiter sich nicht störend bemerkbar machen. Es kann also durch die verschiedene physikalische Beschaffenheit des verwendeten Papiers entweder ein nahezu reiner Gleichstromwirkung entsprechender Effekt des Wechselstromes oder aber reine Wechselstromwirkung erzielt werden, was bei der Durchführung gewisser Nachweise bzw. von Trennungen erwünscht sein dürfte.

Ich habe übrigens zu diesen Versuchen u. a. auch Cellophan verwendet, welches sich als recht brauchbar erwiesen hat. Insbesondere ist die mechanische Widerstandsfähigkeit für die bei Verwendung einer bewegten Elektrode auftretende hohe Beanspruchung vollkommen ausreichend, während ich unter zahlreichen überprüften Papiersorten nur eine einzige finden konnte, die den gestellten Forderungen voll entsprach. Ein weiterer Vorteil des glashellen Cellophans ist der, daß es die Anwendung von Reaktionen ermöglicht, die ungefärbte Reaktionsprodukte liefern, welche als Trübungen wahrnehmbar sind. Weiters gestattet dieses durchsichtige Material die sofortige Vorführung von Farbreaktionen in den Originalfarben mit Hilfe eines Projektionsapparates, ein Vorteil, der für Vorlesungszwecke willkommen sein dürfte. Schließlich verhindert dieses Material als Kolloid ein rasches Diffundieren der in Lösung gehenden Ionen ins Innere, so daß sich die Farbreaktion fast vollkommen auf der Oberfläche abspielt. Bei Verwendung von Tüpfelpapier geht ein erheblicher Teil ins Innere des Papiers und beeinträchtigt die Intensität der Färbung.

Daß über die Verwendung von Wechselstrom in der Literatur weniger Arbeiten vorliegen, wie beispielsweise über die Gleichstromelektrolyse, hat seinen Grund jedenfalls darin, daß die analytische Auswertungsmöglichkeit der Wechselstromelektrolyse bei der in der Elektroanalyse üblichen Ausführungsform und Arbeitsweise eine sehr beschränkte ist. Erst in Verbindung mit der Tüpfelanalyse werden für die Anwendung von

Wechselstrom die Voraussetzungen zu einer erfolgreichen und mannigfachen praktischen Verwertung desselben geschaffen sein und gleichzeitig damit wird auch der Tüpfelanalyse ein neues, aussichtsreiches Arbeitsfeld eröffnet, dessen Bearbeitung bereits vor einigen Jahren [3] mit Erfolg in Angriff genommen wurde. Über die Ergebnisse der im Gange befindlichen Versuche wird fallweise berichtet.

A Qualitative Microscopic Differentiation between Chromate- and Dichromate-ions.

By

Michael G. Malko, Leo K. Yanowski and Walter A. Hynes.

Contribution from the Analytical Laboratories of Fordham University, Fordham, N. Y.

(Eingelangt am 2. Juni 1936.)

While investigating the action of hexamminocobaltic chloride with various anions, this substance, $(Co(NH_3)_6)Cl_3$, was found to offer a means of differentiating qualitatively between chromate- and dichromate-ions. This differentiation depends on the color, texture and appearance of the crystals constituting the precipitates. This reagent has also been suggested for microscopic determination and differentiation between pyrophosphate- and orthophosphate-ions in the absence of molybdates and tungstates, and also for the microscopic determination of tetrathionates [1, 2, 3].

Several compounds have been reported by Schiff [4], Gibbs and Genth [5, 6, 7], Boedeker [8], Braun [9], Joergensen [10], Briggs [11, 12],

---

[1] Behrens and Kley, Mikrochemische Analyse, L. Voss, Leipzig (1921).

[2] Chamot and Mason, Handbook of Chemical Microscopy, Vol. II, Wiley, New York (1931), p. 315.

[3] Geilmann, Bilder zur qualitativen Mikroanalyse anorganischer Stoffe, L. Voss, Leipzig (1934), Table 27, 1 and 2.

[4] A. **123**, 1 (1862).

[5] Researches on the Ammoniacal Cobalt Bases, Smithsonian Inst., Washington, D.C. (1856).

[6] A. **104**, 295 (1857).

[7] Journ. prakt. Chem. (I), **72**, 148 (1857).

[8] A. **123**, 56 (1862).

[9] A. **125**, 153 (1863).

[10] Journ. prakt. Chem. (II), **35**, 417 (1887).

[11] Trans. Chem. Soc. **85**, 672 (1904).

[12] Journ. Chem. Soc. **115**, 67 (1908).

Ephraim[13], and Hassel and Boedtker-Naese[14], as having been obtained when solutions of chromates and dichromates were allowed to react with solutions of luteocobaltammine salts.

The relative ease with which these salts dissolve prevents their use in quantitative determinations of chromate- and dichromate-ions. Their formation may, however, be useful to the qualitative analyst.

Experimental.

Solutions:— A sufficient amount of c.p. $Na_2CrO_4 . \frac{1}{2} H_2O$ or $K_2Cr_2O_7$ was dissolved in water to furnish a concentration of 10 mg. per cc. of the respective anions. The aqueous luteocobaltammine chloride solution contained 28 gs. of salt per liter.

Procedure:— Precipitation was carried out at room temperature by mixing one drop of the solution to be tested with two drops of the reagent solution on a slide and examining microscopically.

The constitution of the precipitates was determined by standard analytical methods. The chloride- and chromate-ions were determined gravimetrically. Nitrogen was determined by micro-Dumas[15]. No chloride-ion was found present in the dichromate precipitate.

$(Co(NH_3)_6)(CrO_4)Cl$			$(Co(NH_3)_6)_2(Cr_2O_7)_3$		
	Calcd.	Found.		Calcd.	Found.
Cr.	16.64%	16.64%	Cr	32.04%	31.97%
		16.60%			32.03%
N	26.89%	27.01%	N	17.32%	17.19%
		26.99%			17.11%
Cl	11.34%	11.46%			
		11.47%			

Under test conditions, the precipitate obtained with the chromate-ion alone appeared as lemon-yellow needles (Cf. Plate I, fig. 1), some of which attained a size of one centimeter or

[13] B. **56**, 1530 (1923).

[14] Ztschr. anorgan. Chem. **174**, 24 (1928).

[15] We wish to thank Mr. C. Malaspina for performing the micro-Dumas determinations.

M. G. Malko, L. K. Yanowski and **W. A. Hynes,** A Qualitative Microscopic Differentiation between Chromate- and Dichromate-Ions.

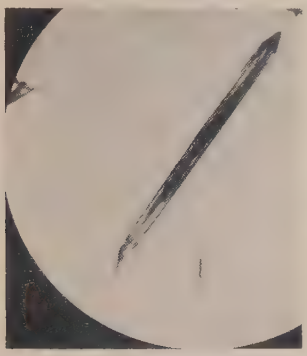


Fig. 1

Fig. 3

Fig. 2

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

more, while that with the dichromate-ion was orange-yellow and the crystals were microscopic. These dichromate crystals possessed a characteristic form, showing a tree-like branching of prisms from a common stalk (Cf. Plate I, fig. 2). Neither of these crystals resembled those formed on evaporating the reagent (Cf. Plate I, fig. 3).

The chlorochromate, when recrystallized, appeared as long golden-yellow needles having a blunt chisel-shaped end in some cases and a prismatic end in others (Cf. Plate I, fig. 1 and 4, part in circle). The dichromate, on recrystallization, tended to form light-yellow six-sided or square platelets with a greenish tinge (Cf. Plate I, fig. 2 and 4). The tree-like crystals first obtained seemed to be derived from these flat hexagonal and square platelets (Cf. Plate I, fig. 5, part in circle).

When precipitations were carried out with mixtures of chromate- and dichromate-ions, addition of dichromate-ion tended to slow the precipitation and also tended to shorten the chromate needles, giving rise to the chisel-shaped and rhomboidal forms similar to those obtained on recrystallization (Cf. Plate I, fig. 4 and 5). In like manner, increase in the amount of chromate-ion tended to cause production of isolated hexagonal platelets rather than the branched crystalline figure (Cf. Plate I, fig. 4, 5 and 6).

The limits for detection of these anions in the presence of each other were found to be represented by the ratios 20 $Cr_2O_7^=$: 1 $CrO_4^=$ and 2.5 $CrO_4^=$: 1 $Cr_2O_7^=$. At this latter limit the dichromate crystals tend to attach themselves to the tips or center of the chromate crystal (Cf. Plate I, fig. 5).

Conclusion:— The reagent, hexamminocobaltic chloride, offers a means of distinguishing microscopically between chromate- and dichromate-ions in the absence of interfering ions, such as metavanadate-, ferrocyanide-, ferricyanide-, tungstate-, molybdate-, tetrathionate-, ortho- and pyrophosphate-ions.

Über die Mikrobestimmung von Antimon, Arsen, Jodiden und Rhodaniden durch direkte Titration mit Kaliumjodat.

Von

I. M. Korenman und Z. A. Anbroch.

Aus dem Lehrstuhl für analytische Chemie an der Odessaer Universität.

(Eingelangt am 13. Juni 1936.)

Die von L. W. Andrews[1] angegebene, später von G. S. Jamieson[2] und Ju. Ju. Lurje[3] ausgearbeitete Titration mit Kaliumjodat, beruht auf der Reduktion des Jodats zu Chlorjod bei Gegenwart sehr starker Salzsäure.

Diese Titration ist zur Bestimmung zahlreicher, technisch wichtiger Stoffe wie Sb, Sn, As, Fe, Jod und Jodide, Rhodanide, Sulfite u. a. anwendbar. Auf ihre Vorzüge und Nachteile sei im Nachstehenden kurz hingewiesen. Die Vorteile dieser Methode sind:

1. Außergewöhnliche Markanz des Endpunkts der Titration. Die Titration geschieht bei Anwesenheit von $CHCl_3$ oder CCl_4, welche durch das sich ausscheidende Jod violett gefärbt werden. Den Endpunkt der Titration zeigt das Verschwinden der Rosafärbung in der relativ geringen Menge Chloroform an.

2. Das Titrationsgefäß mit dem Chloroform kann mehrmals hintereinander verwendet werden; es genügt, den größeren Teil der austitrierten Lösung vom Chloroform abzugießen und an-

[1] Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 756 (1903); s. I. M. Kolthoff, Maßanalyse, Bd. II, 449 (russ.); A. D. Mitchell and A. M. Ward, Modern Methods in quantitative chemical Analysis (1933), S. 9 (russ.).

[2] Ind. Eng. Chem. **3**, 250 (1911); **10**, 290 (1918); s. I. M. Kolthoff, l. c. 451.

[3] Bestimmung von Arsen, Antimon, Zinn und Zink in Erzen und Legierungen durch Titrierung mit Kaliumjodat, Mineralnoje Ssyrjo (Mineralrohstoff), 1936, Nr. 7 (russ.).

schließend mit der neuen Lösung zu beschicken. Der im Glase gebliebene Teil der austitrierten Lösung stört die Titration der folgenden Lösung nicht, er beschleunigt vielmehr dieselbe und steigert die Empfindlichkeit der Reaktion.

3. Kaliumjodat ist durch Umkristallisieren aus Wasser, leicht im reinen Zustand herzustellen; seine Lösungen sind sehr haltbar. Nach G. S. JAMIESON's[4] Angaben sind 0,1 n KJO_3-Lösungen 10 Jahre lang stabil, nach W. ROMAN[5] können 0,01 n-Lösungen drei Wochen lang unverändert aufbewahrt werden.

4. Das beim Titrieren ausscheidende Jod reagiert im Gegensatz zu Permanganat in saurem Medium mit vielen organischen Stoffen nicht. Daher gelingen jodometrische Bestimmungen in Gegenwart von Filtrierpapier, Alkohol, Essig- und Weinsäure, Formaldehyd[6].

Die erwähnten Eigenschaften lassen den bedeutenden Vorteil der Titrationen mit KJO_3 gegenüber den Titrationen mit Jod- oder $KMnO_4$-Lösungen erkennen. Für Fabriklaboratorien, wo Schnelligkeit und Exaktheit der Bestimmung geboten sind, hat dies besondere Bedeutung. Als Nachteile der Methodik ist folgendes anzuführen:

1. Bei makrochemischen Bestimmungen werden große Mengen KJO_3, eines relativ teueren Reagenses verbraucht. Ferner erfordert die Titration mit Kaliumjodat auch eine große Menge chemisch reiner konzentrierter Salzsäure. So werden nach A. D. MITCHELL und A. M. WARD (l. c.) bei der Bestimmung von Jodiden zu der titrierenden Lösung 100 ccm konz. HCl hinzugefügt.

2. Eine gewisse Unbequemlichkeit ist auch durch die Arbeiten mit großem Volumen von Flüssigkeiten gegeben. Die erwähnten Autoren fügen bei der Bestimmungen von Jodiden 100 ccm Wasser und 100 ccm konz. HCl zu 10—25 ccm der zu analysierenden Lösung. Auf diese Weise erreicht das Volumen der Lösung letzten Endes 250 ccm.

Es ist naheliegend, daß sich die erwähnten Nachteile vermeiden lassen, wenn die Titration mikroanalytisch durchgeführt wird. In

---

[4] Ztschr. analyt. Chem. **77**, 62 (1929).

[5] Biochem. Ztschr. **207**, 416 (1929).

[6] HEISIG, Journ. Amer. Chem. Soc. **54**, 1687 (1928); I. M. KOLTHOFF, l. c. 608.

vorliegenden Untersuchungen sollten die Bedingungen ermittelt werden, welche die exakte Durchführung der Bestimmung ermöglichen. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß sich diese Untersuchungen ausschließlich auf die direkte Titration mit Jodatlösungen nach dem von L. W. ANDREWS[1] angegebenen Verfahren beziehen. Die Titration mit Kaliumjodat in Gegenwart von Cyanwasserstoff nach R. LANG[7] „Jodocyanmethode", von welcher J. GANGL u. J. VÁSQUEZ SÁNCHEZ[8] für die Mikrobestimmung von Arsen vorteilhaft Gebrauch machten, wurde hier nicht berücksichtigt.

Mikrobestimmung von Antimon.

10 ccm Antimonlösung bringt man in ein Fläschchen mit eingeschliffenem Stopfen, gibt 5 ccm konz. HCl, 5 ccm Chloroform (oder CCl_4) zu und titriert unter Umschütteln aus Mikrobüretten mit 0,01 n-KJO_3-Lösung. Die Chloroformschicht färbt sich dabei violett:

$$2\,KJO_3 + 5\,SbCl_3 + 12\,HCl \rightarrow 5\,SbCl_5 + J_2 + 2\,KCl + 6\,H_2O$$

Nach Zugabe der KJO_3-Lösung und energischem Schütteln geht die Färbung der Chloroformschicht zurück und verschwindet endlich ganz.

Das im ersten Stadium des Prozesses ausgeschiedene Jod wird durch das Jodat zu Jodchlorid oxydiert:

$$KJO_3 + 2\,J_2 + 6\,HCl \rightarrow KCl + 5\,ClJ + 3\,H_2O$$

Daraus ergibt sich als summarische Gleichung:

$$KJO_3 + 2\,SbCl_3 + 6\,HCl \rightarrow KCl + 2\,SbCl_5 + ClJ + 3\,H_2O$$

1 ccm der 0,01 n-KJO_3-Lösung entspricht daher 0,6088 mg Antimon.

Die Ergebnisse der Bestimmung von kleinen Antimonmengen mit dem von uns angegebenen Verfahren sind in Tabelle Nr. 1 dargestellt. Zu Vergleichungszwecken wurde von uns parallel die

---

[7] Ztschr. anorgan. Chem. **122**, 332 (1922); **142**, 229, 279 (1925); **144**, 75 (1925).

[8] Ztschr. analyt. Chem. **98**, 81 (1934).

jodometrische Antimonbestimmung nach A. BRUCKL[9] vorgenommen.

Tabelle Nr. 1.

$Sb^{\cdots}$-Menge ermittelt nach BRUCKL mg	$Sb^{\cdots}$-Menge ermittelt durch Jodattitration mg	Differenz	
		mg	%
6,033	6,029	0,004	0,07
5,915	5,966	0,051	0,86
3,019	3,014	0,005	0,16
3,016	2,984	0,032	1,10
1,232	1,217	0,015	1,22
1,232	1.212	0,020	1,20
0,592	0,603	0,011	2,03
0,592	0,597	0,005	0,84

Die HCl-Konzentration erreichte in der austitrierten Lösung unter diesen Bedingungen der Stärke von 2—3 n. Bei größeren HCl-Konzentrationen geht die Umsetzung langsamer vor sich.

Zur Beschleunigung der Reaktion wird von JU. JU. LURJE der Zusatz von JCl-Lösung empfohlen, die mit $SbCl_3$ rasch reagiert:

$$SbCl_3 + 2\,ClJ \rightarrow SbCl_5 + J_2$$

Unsere Beobachtungen haben gezeigt, daß es nicht nötig ist, bei der Mikrobestimmung eine Lösung von Chlorjod zuzufügen. Wie aus den oben angeführten Gleichungen hervorgeht, entsteht Chlorjod als Reaktionsprodukt. Überdies kann nach Abgießen des größeren Teiles der austitrierten Lösung mit der nächsten Titration begonnen werden, wobei mit der zurückbleibenden restlichen Lösung etwas Chlorjod verbleibt.

Mikrobestimmung von Arsen.

Die Oxydation des As_2O_3 mit Kaliumjodat im stark salzsauren Medium verläuft nach der Gleichung:

$$KJO_3 + As_2O_3 + 2\,HCl \rightarrow As_2O_5 + ClJ + KCl + H_2O$$

Auf Grund unserer Untersuchungen empfehlen wir folgende Versuchsanordnung zur Bestimmung von kleinen As_2O_3-Mengen.

[9] Mikrochemie **1, 54** (1923); G. KLEIN und R. STREBINGER, Fortschritte der Mikrochemie **334** (1928).

10 ccm der zu analysierenden, eine Verbindung von arseniger Säure enthaltenden Lösung, bringt man in ein Glas mit eingeschliffenem Stopfen, setzt 5 ccm konz. HCl und 3—5 ccm $CHCl_3$ hinzu und titriert zunächst unter Umschütteln aus einer Mikrobürette mit 0,01—0,001 n-KJO_3-Lösung, bis die Chloroformschicht Violettfärbung annimmt. Gegen Ende der Titration wird nach Zugabe von jedem Tropfen KJO_3-Lösung das geschlossene Gefäß stark geschüttelt.

1 ccm 0,01 n-KJO_3-Lösung entspricht 0,3748 mg Arsen oder 0,4948 mg As_2O_3.

In nachstehender Tabelle sind die Ergebnisse der Titration von kleinen As_2O_3-Mengen dargestellt. Zu Vergleichungszwecken wurde von uns eine parallele As_2O_3-Bestimmung mikrojodometrisch nach F. Pilch[10] ausgeführt.

Tabelle Nr. 2.

As_2O_3-Menge ermittelt nach Pilch mg	As_2O_3-Menge ermittelt nach dem in Vorschlag gebrachten Mikroverfahren mg	Differenz	
		mg	%
4,68	4,70	0,02	0,43
2,34	2,35	0,01	0,43
0,936	0,980	0,044	4,70
0,468	0,460	0,008	1,71
0,234	0,226	0,008	3,42
0,0936	0,0989	0,0053	5,66
0,0468	0,0450	0,0018	3,84
0,0468	0,0470	0,0002	0,43
0,468	0,463	0,005	1,07
0,468	0,465	0,003	0,64
0,234	0,233	0,001	0,43
0,0936	0,0960	0,0024	2,56
0,0936	0,0970	0,0034	3,63
0,0468	0,0475	0 0007	1,49
0,0468	0,0450	0,0018	3,84

Anmerkung: Die letzten sieben Bestimmungen sind mit 0,001 n-KJO_3-Lösung ausgeführt worden.

[10] Maßanalytische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen, Monatsh. Chem. **32**, 21 (1911); s. auch I. Bang, Biochem. Ztschr. **161**, 193 (1925).

Es sei hier darauf hingewiesen, daß nach JAMIESON und LURJE* die konz. HCl in einer solchen Menge zuzusetzen ist, daß die austitrierte Lösung annähernd 3—6 n salzsauer ist. Unsere Beobachtungen haben gezeigt, daß zur Mikrobestimmung von Arsen eine Konzentration von 2,7—3,5 n-HCl genügt, was gerade durch den Zusatz der obenerwähnten Menge konz. HCl erreicht wird. Wird zu viel HCl (z. B. 10 ccm) zugegeben, so erfolgt eine jähe Verlangsamung des Prozesses, was jeweils zu bedeutend erniedrigten Resultaten führt. Dieselbe Erscheinung wurde auch bei der Mikrotitration von Antimon, Jodiden und Rhodaniden beobachtet.

Mikrobestimmung von Jodiden.

Die Bestimmung von kleinen Jodidmengen wurde folgendermaßen ausgeführt:

10 ccm Jodidlösung, 5 ccm konz. HCl und 3—5 ccm $CHCl_3$ werden in ein Glas mit eingeschliffenem Stopfen unter kräftigem Schütteln mit 0,01 n-KJO_3-Lösung titriert. Durch die ersten Tropfen der KJO_3-Lösung tritt in der $CHCl_3$-Schicht an Intensität zunehmende Violettfärbung auf infolge der Ausscheidung von Jod nach der Gleichung:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl \rightarrow 6\,KCl + 3\,H_2O + 3\,J_2$$

In Gegenwart einer großen Menge Salzsäure oxydiert sich das ausgeschiedene Jod weiter zu Chlorjod, was schließlich zur vollständigen Entfärbung des Chloroforms führt:

$$KJO_3 + 2\,J_2 + 6\,HCl \rightarrow KCl + 5\,ClJ + 3\,H_2O$$

Summarisch kommt der Prozeß durch folgende Gleichung zum Ausdruck:

$$KJO_3 + 2\,KJ + 6\,HCl \rightarrow 3\,KCl + 3\,ClJ + 3\,H_2O$$

1 ccm 0,01 n-KJO_3-Lösung entspricht 0,6346 mg J′ oder 0,83015 mg KJ.

Die nachstehende Tabelle bringt die Ergebnisse der Titration von Jodiden mit Kaliumjodat. Zu Vergleichszwecken bestimmten wir Jodid nach I. M. KOLTHOFF[11] unter Zuhilfenahme von I. M. KORENMAN's[12] Mikromodifikation.

[11] Maßanalyse, Bd. II, 234 (russ.).

[12] Ztschr. angew. Chemie (russ.) Nr. 6, 1094 (1934); Mikrochemie **14**, 181 (1933/34).

* l. c.

Tabelle Nr. 3.

Jod gefunden nach KOLTHOFF mg	Jod gefunden durch Jodattitration mg	Differenz	
		mg	%
1,200	1,218	0,018	1,50
1,205	1,205	—	—
0,605	0,596	0,009	1,49
0,605	0,603	0,002	0,33
0,244	0,241	0,003	1,23
0,247	0,248	0,001	0,40
0,123	0,120	0,003	2,44
0,119	0,114	0,005	4,20

Die Titration mit Jodat gestattet die Bestimmung von Jodiden, wenn Chlorid und Bromid zugegen sind.

Tabelle Nr. 4.

Gehalt in 10 cm³ Lösung	KJ Gefunden mg	Differenz	
		mg	%
15,77 mg KJ + 100 mg NaCl	15,44	0,33	2,09
15 77 mg KJ + 70 mg NaCl	15,52	0,25	1,58
8.08 mg KJ + 30 mg NaCl	7,72	0,36	4,45
8,08 mg KJ + 50 mg NaCl	7,64	0,44	5,44
8,08 mg KJ + 70 mg NaCl	7,64	0,44	5,44
3,20 mg KJ + 17 mg NaCl	3,15	0,05	1,56
3,20 mg KJ + 30 mg NaCl	3,15	0,05	1,56
15,77 mg KJ + 50 mg KBr	15,44	0,33	2,09
8,08 mg KJ + 50 mg KBr	7,72	0,36	4,45
8,08 mg KJ + 70 mg KBr	7,80	0,28	3,46
8,08 mg KJ + 100 mg KBr	7,64	0,44	5,44
5,00 mg KJ + 5 mg KBr	4,92	0,08	1,60
3.20 mg KJ + 17 mg KBr	3,15	0,05	1,56
3,20 mg KJ + 30 mg KBr	3,24	0,04	1,25

Mikrobestimmung von Rhodaniden.

Nach L. W. ANDREWS werden Rhodanide mit Jodat in Gegenwart von Salzsäure nach folgender Gleichung oxydiert:

$$3\,KJO_3 + 2\,HCNS + 3\,HCl \rightarrow K_2SO_4 + KHSO_4 + 2\,HCN + \\ + 3\,ClJ + H_2O$$

Das Grammäquivalent des Rhodanids ist also einem Sechstel seines Gramm-Moleküls gleich.

Zur Durchführung der Bestimmung von Rhodanid wurden 10 ccm der zu analysierenden Lösung, 10 ccm konz. HCl und 3—5 ccm $CHCl_3$ in einem Gefäß mit eingeschliffenem Stopfen mit 0,01 bis 0,001 n-KJO_3-Lösung in der früher angegebenen Art titriert. 1 ccm der 0,01 n-KJO_3-Lösung entspricht 0,09678 mg CNS' oder 0,12684 mg NH_4CNS. Zum Vergleich wurden Bestimmungen von NH_4CNS jodometrisch nach Rupp und Schiedt[13] durchgeführt. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in Tabelle Nr. 5 wiedergegeben. Die letzten drei Titrationen wurden mit 0,001 n-KJO_3-Lösungen ausgeführt.

Tabelle Nr. 5.

NH_4CNS jodometrisch ermittelt mg	NH_4CNS mit dem angegebenen Verfahren bestimmt mg	Differenz	
		mg	%
0,729	0,723	0,006	0,82
0,365	0.368	0,003	0,82
0,365	0,361	0,004	1,09
0 146	0,151	0,005	3,42
0,146	0,150	0 006	4,11
0,073	0,074	0,001	1,37
0,073	0,072	0,001	1,37
0,0365	0,0362	0,0003	0,82
0,0365	0,0368	0 0003	0,82
0,0146	0,0147	0,0001	0,68

[13] B. **35**, 2191 (1902); s. Kolthoff, l. c. 402.

Le Microdosage Colorimétrique du Sodium dans les Eaux Minérales.

Par

C. Sumuleanu et M. Botezatu

Laboratoire de Chimie Médicale de l'Université de Iassy.

(Eingelangt am 13. Juni 1936.)

La précipitation du sodium à l'état d'acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium $(UO_2)_3MgNa(C_2H_3O_2)_9 . nH_2O$, découverte par Streng [1] et transformée en méthode quantitative premièrement par A. Blanchetière [2], est, sans doute, actuellement la forme de dosage la plus utilisée, à cause de sa simplicité. Le dosage peut être terminé gravimétriquement, titrimétriquement ou colorimétriquement [3]. Cette méthode a été utilisée dans l'analyse des eaux minérales par Barthe et Dufilho [4]. E. Kahane [5] ajoute de l'alcool au réactif, pour faire diminuer la solubilité du précipité. Barber et J. M. Kolthoff [6] obtiennent des résultats meilleurs en ramplaçant l'acétate de magnésium par l'acétate de zinc.

H. K. Barrenscheen et L. Messiner [7] utilisent le réactif de Barber-Kolthoff en présence de l'alcool et comparent au colorimètre le férrocyanure d'uranyle. Ce procédé présente deux inconvénients: 1° on ajoute l'alcool justement au moment de la précipitation, de sorte que l'on fait précipiter en même temps les impuretés de sodium, contenues dans le réactif; 2° on lave le précipité avec de l'alcool à 50%, dans lequel le sel triple est sensiblement soluble.

---

[1] Ztschr. analyt. Chem. **23**, 115 (84).
[2] Bull. Soc. Chim. France **33**, 807 (1923); C. **1923**, IV, 632.
[3] Z. Stary, Mikrochemie 8, 191 (1930).
[4] Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 1470 (1926); C. **1926**, II, 1552.
[5] Bull. Soc. Chim. France **47**, 382 (1930); C. **1930**, II, 2675.
[6] Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1625 (1928); C. **1928**, II, 589.
[7] Biochem. Ztschr. **189**, 308 (1927); C. **1928**, I, 1981.

De même, J. L. Steenkamp [8] et K. L. Maljarow-T. Judentisch [9] ajoutent de l'alcool au moment de la précipitation.

W. R. Wiggins et Ch. E. Wood [10] précipitent le sodium dans les eaux, d'après Barber-Kolthoff, à l'état d'acétate triple d'uranyle, de zinc et de sodium et après réduction, titrent le cation uraneux avec du permanganate décinormal. K. L. Maljarow [11] titre les métaux alcalins dans 2—10 cm^3 d'eau avec de l'acide chlorhydrique 0,2—0,3 normal, en présence de méthylorange, après avoir éliminé les halogènes, les substances organiques, la silice et les cations lourds et alcalino-terreux.

A. H. Khan Radjy et Ch. E. Wood [12] précipitent dans les eaux le sodium à l'état de dioxytartrate [13], font dissoudre le précipité dans un volume mesuré de solution de permanganate, dont l'excès est ensuite titré avec une solution d'acide oxalique.

Au cours de nos analyses sur les eaux minérales de Slanic, district Bacău, nous avons dosé les cations alcalins par la méthode au perchlorate de Schlösing-Wense [14] et par la méthode à l'acide chloroplatinique [15].

La précipitation du sodium à l'état d'acétate triple est, de beaucoup, la plus adéquate à l'analyse des eaux minérales. En effet, les quelques substances qui entravent cette précipitation sont, d'après Kolthoff [6], le lithium, le strontium, les acides phosphorique, oxalique et tartrique et le potassium tout au plus en grande concentration. Or, les eaux minérales contiennent généralement du lithium, du strontium et de l'acide phosphorique en concentration minime (fractions de milligramme jusqu'à quelques milligrammes par kilogramme d'eau) [16] et le cation potassium

[8] Journ. South African chem. Inst. **13**, 64 (1930); C. **1930**, II, 3838.

[9] Betriebs-Lab. **3**, 904 (1934); C. **1935**, II, 1923.

[10] Journ. Instn. Petrol Technologists **21**, 105 (1935); C. **1935**, I, 3966.

[11] Petroleumind. (**1930**, 223;) Mikrochemie 8, 63 (1930); C. **1930**, I, 1504, C. **1930**, II, 771.

[12] Journ. Instn. Petrol Technologists **19**, 845 (1933).

[13] A. Okatow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **60**, 661.

[14] Treadwell, Manuel de Chimie Analytique II, 53 (1925).

[15] C. Sumuleanu, M. Botezatu et A. Gheorghiu, Revista de Hidrologie medicală şi climatologie **12**, Nr. 3 (1933).

[16] Dietrich et Kaminer, Handbuch der Balneologie, medizinischen Klimatologie und Balneographie, Leipzig 1916, B. I, 212, 228, 268, 209.

presque toujours en concentration plus petite que celle du sodium, de sorte que ces ions n'ont aucune influence sur le dosage du sodium.

Outre l'abaissement de la solubilité de l'acétate triple et l'accélération de la précipitation [5], l'alcool additionné au réactif même fait diminuer d'une façon considérable les quantités nécessaires de sels d'uranyle, qui sont assez coûteux.

En conséquence, nous avons adopté pour la précipitation du sodium dans les eaux minérales le réactif de BARBER-KOLTHOFF, additionné de 1,5 fois son volume d'alcool à 96%. Les impuretés de sodium précipitent au bout de quelques jours à l'état de sel triple. Nous comparons ensuite la couleur brune que produit l'acétate d'uranyle en présence de la pyrocatéchine.

Réactifs nécessaires.

1) Réactif zinc-uranylique: Sol. a. On fait dissoudre au bain marie 20 gr. d'acétate d'uranyle + 3,8 cm³ d'acide acétique glacial + la quantité d'eau nécessaire pour faire 100 cm³; sol. b. on fait dissoudre au bain-marie 60 gr. d'acétate de zinc + 1,9 cm³ d'acide acétique glacial + la quantité d'eau suffisante pour faire 100 cm³. On mélange les solutions a et b chaudes, on les refroidit et on remplit jusqu'au trait avec de l'eau. On ajoute à la solution 300 cm³ d'alcool à 96% et on filtre après quelques jours de repos dans un flacon brun.

2) Alcool à 96% saturé de sel triple: on agite l'alcool avec un peu d'acétate triple et décante la liqueur claire après quelques jours de repos.

3) Solution de pyrocatéchine à 10%; doit être préparée au moment de l'expérience.

4) Solution d'hydroxyde de sodium normale.

5) Solution étalon de chlorure de sodium: on dissout dans un litre d'eau 1,2705 gr. de chlorure de sodium pur et calciné au rouge sombre. Cette solution contient 0,50 mg. Na par cm³.

6) Etalon coloré fixe: Sol. a. On dissout 0,10 gr. de brun d'aniline (BISMARCK) dans 400 cm³ d'eau et on filtre; sol. b. On prend 2 cm³ de touche sépia (PELIKAN-GÜNTHER WAGNER) dans une fiole jaugée de 50 cm³ et on remplit au trait avec de l'eau. On mélange: 6 cm³ sol. a. + 14 cm³ sol. b. + 20 cm³ d'eau distillée.

Mode opératoire.

On prend dans un tube à centrifuger (volume 15 cm³) 1 cm³ de solution sodique, contenant 0,5 mg. Na au maximum. On ajoute 10 cm³ de réactif zinc-uranylique, on agite quelque 2 minutes durant, et on abandonne au repos pour au moins une demi-heure. On centrifuge, on décante la liqueur claire surnageante et on lave le précipité trois fois avec chaque fois 3 cm³ d'alcool saturé de sel triple. On dissout ensuite le précipité dans un peu d'eau et on verse la solution dans une fiole jaugée de 20 cm³. On ajoute 1 cm³ de solution de pyrocatéchine, 0,25 cm³ d'hydroxyde de sodium normal et on remplit jusqu'au trait avec de l'eau. On compare à l'aide du colorimètre AUTENRIETH la liqueur brune avec l'étalon fixe, que l'on a versé dans la cuvette angulaire de ce colorimètre.

Tracé de la courbe de l'étalon fixe.

Conformément au procédé décrit plus haut, nous avons obtenu les valeurs suivantes:

mg. Na	mm. sur l'échelle AUTENRIETH
0,1	81,5
0,2	69
0,3	56
0,4	43

à l'aide desquelles nous avons tracé la courbe de l'étalon fixe (voir la figure).

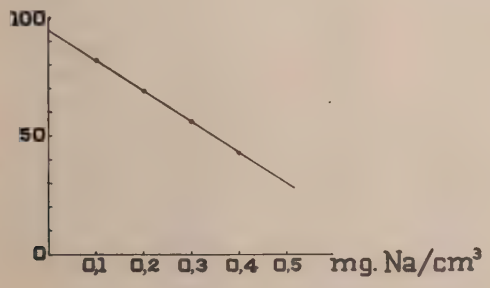


Fig. 1.

On voit que ces valeurs se trouvent sur une droite; puisque cette droite coupe les deux axes de coordonnées, son équation est de la forme: $y = ax + b$. Le nombre de millimètres étant porté suivant l'axe des ordonnées (y) et la concentration du sodium, en milli-

grammes par cm^3, suivant l'axe des abscisses (x), nous avons les relations:

$$56 = 0{,}3\,a + b$$
$$43 = 0{,}4\,a + b$$

d'où il résulte les valeurs des coefficients a et b:

$$a = -130$$
$$b = 95$$

L'équation de notre droite est donc $y = 95 - 130\,x$. La concentration du sodium sera calculée à l'aide de la formule:

$$x = \frac{95 - y}{130} \text{ mg. Na par } cm^3$$

où y = nombre de millimètres observé sur l'échelle AUTENRIETH.

Dans les 4 tableaux suivants nous donnons les résultats des vérifications faites avec des solutions standard.

Tableau I.

Vérification avec de la solution pure de ClNa
($1\ cm^3 = 0{,}50$ mg. Na).

No d'ordre	Solution de ClNa cm^3	Na calculé mg	Na trouvé mg	Différences mg	Erreur %
1.	0,10	0,050	0,053	+0,003	+5,6
2.	0,15	0,075	0,077	+0.002	+2,6
3.	0,20	0,100	0,100	0	0
4.	0,25	0,125	0,130	+0,005	+3,8
5.	0,25	0,125	0,123	−0,002	−1,6
6.	0,30	0,150	0,146	−0,004	−2,7
7.	0,30	0,150	0,150	0	0
8.	0 35	0,175	0,173	−0,002	−1,1
9.	0,45	0,225	0,230	+0,005	+2,2
10.	0,50	0,250	0,253	+0,003	+1,2
11.	0,55	0,275	0,280	+0,005	+1,8
12.	0,65	0,325	0,330	+0,005	+1,5
13.	0,70	0,350	0,350	0	0
14.	0,75	0,375	0,373	−0,002	−0,5
15.	0,85	0,425	0,423	−0,002	−0,4
16.	0,90	0,450	0,453	+0,003	+0,6
17.	0,95	0,475	0.470	−0,005	−1
18.	1,00	0,500	0,492	−0,008	−1,6

Tableau II.

Vérifications dans les eaux minérales.

No d'ordre	Eau minérale de	Prise d'essai cm^3	Na naturel mg	Na ajouté mg	Na total		Erreur %
					calculé mg	trouvé mg	
1.	Slănic No 6	0,05	0,315	0,100	0,415	0,410	—1,2
2.	(district	—	—	0,150	0,465	0,461	—0,8
3.	Bacău)	—	—	0,200	0,515	0,510	—1
4.	Slănic No 3	0,05	0,227	0,100	0,327	0,323	—1,2
5.		—	—	0,150	0,377	0,373	—1
6.		—	—	0,200	0,427	0,420	—1,6
7.	Slănic-	0,125	0,238	0,125	0,363	0,361	—0,5
8.	la Cascade	—	—	0,175	0,413	0,404	—2,1
9.		—	—	0,225	0,463	0,454	—1,9

Tableau III.

Comparaison avec les résultats obtenus par la méthode gravimétrique à l'acide chloroplatinique.

No d'ordre	Eau minérale de	Na gr. ‰		Différences	
		gravimétriquement	colorimétriquement	gr. ‰	%
1.	Slănic No 6	6,35	6,30	0,05	0,7
2.	Slănic No 3	4,57	4,54	0,03	0,6
3.	Slănic-	1,921	1,904	0,017	0,8
	la Cascade	—	—	—	—

Tableau IV.

L'influence du cation potassium.

No d'ordre	Solution de ClNa cm^3	Na calculé mg	K ajouté mg/cm^3	Na trouvé mg	Erreur %
1.	0,50	0,25	0,1	0,253	+ 1,2
2.	—	—	0,2	0,275	+ 10
3.	—	—	0,3	0,300	+ 20
4.	—	—	0,4	0,330	+ 32
5.	—	—	0,5	0,345	+ 34
6.	—	—	1,0	0,505	+100

Conclusions.

La précipitation du cation sodium par le réactif de Barber-Kolthoff en solution hydroalcoolique est correcte, l'erreur moyenne ne dépassant pas 1,4%;

les résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par la méthode gravimétrique à l'acide chloroplatinique: les différences ne dépassent pas 1%;

le potassium en concentration inférieure à 0,1 gr. par litre n'a aucune influence sur le dosage; en concentration supérieure à 0,1 gr. par litre il donne des erreurs positives. Dans le cas des eaux minérales riches en potassium (spécialement pour le cas, très rare, où la concentration du potassium dépasse celle du sodium) il faut, donc, éliminer au préalable la majeure partie de ce cation, d'après Barber-Kolthoff [17], par précipitation avec du perchlorate d'ammonium. De même, dans les eaux riches en lithium, celui-ci doit être précipité avec du florure d'ammonium [17]. Si l'anion phosphorique est présent en grande concentration, il est éliminé de soi-même à l'état de phosphate d'uranyle, sel insoluble et sans influence sur le dosage colorimétrique.

Voir, pour la récupération de l'acétate d'uranyle des liqueurs mères recueillies, l'article de E. Kahane [5].

[17] Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 3233 (1929); C. **1930**, I, 1184.

Le Microtitrage Direct de l'Acide Borique dans les Eaux Minérales.

Par

C. Sumuleanu et M. Botezatu.

Laboratoire de Chimie Médicale de l'Université de Iassy.

(Eingelangt am 13. Juni 1936.)

Le dosage correct des quantités minimes d'acide borique ne peut être effectué que par voie titrimétrique. On [1] a démontré, en effet, le peu de précision des microméthodes colorimétriques, utilisant la réaction au curcuma et dont les erreurs peuvent s'élever à 40%.

Généralement l'acide borique peut être titré correctement avec de l'hydroxyde de sodium n/100; en présence des bases et des acides forts il faut préalablement neutraliser la solution, avec le méthylrouge comme indicateur. L'acide carbonique, un constituant très fréquent des eaux minérales, doit être éliminé par ébullition de la solution faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique; après neutralisation exacte au méthylrouge, on ajoute de la mannite et de la phénolphthaléine et l'on titre avec de l'hydroxyde de sodium n/100 [2]. La plus petite quantité de bore dosée par titrage est de 30 γ [3].

C. Şumuleanu-G. Ghimicescu [1] ont donné une microméthode

[1] C. Şumuleanu, G. Ghimicescu, Bull. Soc. Chim. România **15**, 79 (1933); C. **1934**, II, 476.

[2] E. Schulek, G. Vastach, Ztschr. analyt. Chem. **84**, 167; C. **1931**, II, 2640.

[3] K. Scharrer, R. Gottschall, Ztschr. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **39**, 178 (1935); C. **1935**, II, 3817.

exacte pour le dosage des petites quantités d'acide borique (quelques milligrammes) par distillation à l'état d'estère boro-méthylique et titrage avec de l'hydroxyde de baryum n/25, en l'absence du gaz carbonique de l'atmosphère.

Ont fait des dosages de bore dans les eaux naturelles: L. V. Wilcox[4], par distillation et titrage avec de l'hydroxyde de sodium 0,046 n, M. D. Forster[5] sans distiller, par voie colorimétrique

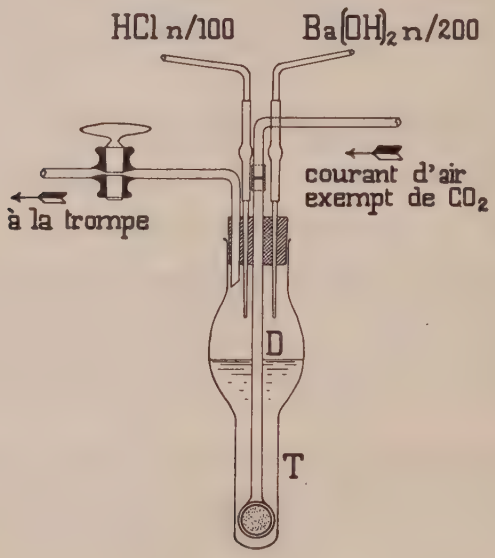


Fig. 1.

et C. Şumuleanu-M. Botezatu-A. Gheorghiu[6] sans distiller, par titrage avec de l'hydroxyde de sodium décinormal.

La possibilité de titrer correctement les quantités minimes d'acide borique étant démontrée, nous avons institué un procédé pour le microtitrage de l'acide borique dans quelques cm^3 d'eau minérale, sans distillation, ni concentration. Les eaux minérales contenant presque toujours de l'acide carbonique (soit à l'état

[4] Ind. engin. Chem. Analyt. Edition **2**, 358 (1930); C. **1931**, I, 2905.
[5] Ind. engin. Chem. Analyt. Edition **1**, 27 (1929); C. **1929**, I, 2679.
[6] Revista de Hidrologie medicală şi climatologie XII, Nr. 3 (1933).

dissous, soit à l'état ionique), celui-ci doit être éliminé au préalable. A cet effet nous avons adopté le titrage en vase fermé imaginé par J. LINDNER [7] et perfectionné par H. LIEB-H. G. KRAINICK [8] par l'adoption des tubes dispersifs (Gasverteiler) à plaque filtrante de 1 cm. diamètre, de la maison SCHOTT und GEN. Jena (D, voir la figure).

L'appareil comprend le vase à titrer T, fermé par un bouchon en caoutchouc à quatre ouvertures, par lesquelles passent: les pointes de deux semi-microburettes (de 10 cm³ capacité et à sous-divisions de 0,02 cm³), le tube dispersif D, par lequel on fait passer dans l'appareil un courant d'air exempt de gaz carbonique et, enfin, un tube à robinet, par lequel l'appareil est relié à la trompe à vide.

Réactifs nécessaires.

1) Acide chlorhydrique n/100.

2) Hydroxyde de baryum n/200: on dilue 13—14 cm³ d'une solution saturée à 500 cm³ et on titre après quelques heures de repos.

3) Acide borique m/100: on le prépare au moment de s'en servir par dilution d'une solution m/10, que l'on obtient en dissolvant 6,184 gr. d'acide borique pur et cristallisé dans 1000 cm³ d'eau.

4) Solution de mannite à 10%, contenant quelques gouttes de chloroforme.

5) Solution saturée de méthylrouge dans de l'alcool à 60%.

6) Phénolphthaléine à 1%.

7) Alcool octylique.

Mode opératoire.

a. Détermination du titre de la solution d'hydroxyde de baryum n/200.

On prend dans le vase à titrer T 1,00 cm³ d'acide borique m/100, on ajoute 0,5 cm³ de solution de mannite, 3—4 gouttes de méthyl-

[7] Ztschr. analyt. Chem. **66**, 340 (1925); C. **1925**, II, 1474.
[8] Mikrochemie **9**, 373 (1931); C. **1931**, II, 3128.

rouge, 3—4 gouttes de phénolphthaléine, une goutte d'alcool octylique et on fait passer dans l'appareil un fort courant d'air, exempt de gaz carbonique [9], pendant une minute. Puis on modère la vitesse du courant d'air et on titre avec de l'hydroxyde de baryum n/200 de la burette respective, jusqu'au virage rose (n_1 cm^3). Par un essai à blanc on trouvera l'acidité de la solution de mannite (n_2 cm^3). On a:

1 cm^3 BO_3H_3 m/100 = 0,618 mg. BO_3H_3 = 0,438 mg. BO_2H.
Par suite, le titre de la solution d'hydroxyde de baryum n/200 sera:

$$T_1 = \frac{0{,}618}{n_1 - n_2} \text{ mg. } BO_3H_3 \text{ par cm}^3, \text{ ou}$$

$$T_2 = \frac{0{,}438}{n_1 - n_2} \text{ mg. } BO_2H \text{ par cm}^3.$$

b. Dosage de l'acide borique dans les eaux minérales.

On prend 0,50—5,00 cm^3 d'eau minérale dans le vase à titrer, on ajoute 3—4 gouttes de méthylrouge, 3—4 gouttes de phénolphthaléine, une goutte d'alcool octylique et, en faisant passer dans l'appareil un fort courant d'air, exempt de gaz carbonique, on titre avec de l'acide chlorhydrique n/100, de la burette respective, jusqu'au virage orange persistant. Après quelques minutes le bioxyde de carbone étant chassé de la solution, on modère la vitesse du courant d'air, on ajoute à la solution neutralisée 0,5 cm^3 de solution de mannite et on titre avec de l'hydroxyde de baryum n/200 jusqu'au virage rose (n_3 cm^3). On a:

$(n_3 - n_2) \times T_2 =$ mg. BO_2H dans la quantité d'eau minérale prise. Durée de l'opération: 5 minutes environ.

Les 5 tableaux suivants contiennent les chiffres d'appui de notre procédé.

---

[9] Cette purification est obtenue de la manière habituelle, par passage dans un tube à chaux sodée.

Tableau I.

Vérifications avec de la solution pure d'acide borique m/100.

No d'ordre	BO_3H_3 m/100 cm^3	BO_3H_3 calculé mg	BO_3H_3 trouvé mg	Erreur %
1.	0,30	0,1854	0,1866	+0,6
2.	0,50	0,3090	0,3060	—1
3.	0,60	0,3708	0,3702	—0,2
4.	0,75	0,4635	0,4648	+0,3
5.	0,80	0,4944	0,4956	+0,25
6.	0,90	0,5562	0,5599	+0,7
7.	1,125	0,6952	0,6946	—0,1
8.	1,25	0,7725	0,7768	+0,6
9.	1,35	0,8343	0,8380	+0,5
10.	1,50	0,9270	0,9394	+1,3
11.	1,675	1,035	1,034	—0,1
12.	1,90	1,174	1,175	+0,05
13.	2,00	1,236	1,261	+2
14.	2,00	1,236	1,236	0
15.	2,50	1,545	1,551	+0,4

Tableau II.

Vérifications avec de la solution d'acide borique m/100, contenant 5 gr. CO_3HNa + 8 gr. ClNa par litre.

No d'ordre	BO_3H_3 m/100 cm^3	BO_3H_3 calculé mg	BO_3H_3 trouvé mg	Erreur %
1.	0,20	0,1236	0,1248	+1,0
2.	0,30	0,1854	0,1842	—0,7
3.	0,40	0,2472	0,2466	—0,25
4.	0,50	0,3090	0,3090	0
5.	0,60	0,3708	0,3714	+0,17
6.	0,60	0,3708	0,3683	—0,7
7.	0,70	0,4326	0,4307	—0,4
8.	0,75	0,4635	0,4635	0
9.	0,80	0,4944	0,4931	—0,25
10.	0,90	0,5562	0,5556	—0,1
11.	1,00	0,6180	0,6180	0
12.	1,10	0,6798	0,6897	+1,4
13.	1,20	0,7416	0,7428	+0,17
14.	1,30	0,8034	0,8052	+0,3
15.	1,40	0,8652	0,8677	+0 3

Tableau III.

Vérifications dans les eaux minérales.

No d'ordre	Eau minérale de	Prise d'essai cm^3	BO_3H_3 naturel mg	BO_3H_3 ajouté		Erreur %
				calculé mg	trouvé mg	
1.	Slănic No 6	0,50	0,2741	0,1236	0,1248	+ 1
2.	district	—	—	0,1236	0,1248	— 1,5
3.	Bacău;	—	—	0,1854	0,1842	— 0,7
4.	contient	—	—	0,2472	0,2496	+ 1
5.	6,61 gr. ‰	—	—	0,3090	0,3090	0
6.	CO_3HNa et	—	—	0,3708	0,3652	- 1,5
7.	11.27 gr. ‰	—	—	0,4326	0,4338	+ 0,3
8.	ClNa	—	—	0,4944	0,4901	— 0,8
9.		—	—	0,5562	0,5587	+ 0,4
10.		—	—	0,6180	0,6242	+ 1
11.		—	—	0,6798	0,6835	+ 0,5
12.		—	—	0,7416	0,7354	— 0,8
13.		—	—	0,8652	0,8591	— 0,7
14.		—	—	1,097	1,082	— 1,4
15.	Slănic No 3 contient	1,00	0,3896	0,3090	0.3060	— 1
16.	5,05 gr. ‰ CO_3HNa et	—	—	0,5235	0,5191	— 1,2
17.	8,03 gr. ‰ ClNa	—	—	0,7416	0,7292	— 1,6
18.	Slănic, la Cascade, contient 0,9 gr. CO_3HNa ‰ et 4,21 gr. ClNa ‰	4,00	0,3547	0,6180	0,6242	+ 1
19.	Lac de Budachi contient 43,6 gr. ClNa ‰	5.00	0,215	0,4017	0,3980	— 1
20.	Mer Noire à Bugaz, contient	5,00	0,0914	0,3399	0,3386	— 0,4
21.	13,6 gr. ClNa ‰	—	—	0,6025	0,6001	— 0,4

Tableau IV.

Comparaison avec les résultats obtenus par voie macrochimique.

No d'ordre	Eau minérale de	BO_2H naturel		Différences	
		macro-titrage mg °/₀₀	micro-titrage mg °/₀₀	mg par litre	°/₀
1.	Slănic No 6	389	383	6	1,05
2.	Slănic No 3	272,7	273,5	0,8	0,3
3.	Slănic, la Cascade	60,6	62,6	2	3
4.	Slănic, la Nouvelle Source	116	114	2	1,7

Tableau V.

L'influence des cations fer et aluminium.

No d'ordre	BO_3H_3 m/100 cm³	BO_3H_3 calculé mg	le cation ajouté	BO_3H_3 trouvé mg	Erreur °/₀
1.	1,00	0,618	5 mg. Fe °/₀₀	0,618	0
2.	—	—	10 mg. Fe °/₀₀	0,630	+ 1,9
3.	—	—	20 mg. Fe °/₀₀	0,649	+ 5
4.	—	—	30 mg. Fe °/₀₀	0,667	+ 11
5.	—	—	5 mg. Al °/₀₀	0,618	0
6.	—	—	7,5 mg. Al °/₀₀	0,630	+ 1 9
7.	—	—	10 mg. Al °/₀₀	0,636	+ 2,9
8.	—	—	20 mg. Al °/₀₀	0,649	+ 5

Conclusions.

Les quantités minimes d'acide borique (0,1 mg. — 1 mg. BO_3H_3) peuvent être titrées correctement à l'aide du vase fermé de Lieb-Krainick, l'erreur moyenne étant 0,7% et la limite des erreurs 2%;

le bicarbonate et le chlorure de sodium n'ont aucune influence sur le titrage;

les cations fer et aluminium en concentration supérieure à 5 mg. par litre donnent des erreurs positives; dans ce cas l'acide borique doit être titré après distillation [1];

la limite inférieure du dosage est 0,12 mg. BO_3H_3 = 20 γ B, ce qui fait 25 mg. BO_3H_3 = 17 mg. BO_2H = 4,3 mg. B par litre d'eau minérale.

Über die mikrochemische Reaktion auf Blausäure mit Alloxan und verschiedenen Aminen.

Von

M. T. Koslowsky und A. J. Penner.

Aus dem Odessaer Institut für wissenschaftlich-gerichtliche Expertise.

(Eingelangt am 22. Juni 1936.)

Die von Rösing u. Schischkoff [1] erstmalig beschriebene, später von Liebig und von Strecker [2] untersuchte Bildung von Oxaluramid und Dialursäure aus Alloxan und Ammoniak bei Gegenwart von Blausäure, wurde 1926 von Denigès [3] zum mikrochemischen Nachweis der Blausäure angewandt.

Da schon Spuren von Blausäure (die als Katalysator wirkt) die Umsetzung größerer Mengen der miteinander reagierender Stoffe hervorrufen können, ist diese Reaktion mikrochemisch interessant und läßt eine große Empfindlichkeit erwarten. Diese Reaktion hat aber den Nachteil, daß das Gemisch von Alloxan und Ammoniak erst im Laufe von 4—5 Minuten nach seiner Zubereitung reaktionsfähig ist. Infolgedessen können mit der gegebenen Reaktion nur solche Mengen von Blausäure nachgewiesen werden, die ihre katalytische Wirkung innerhalb kurzer Zeit (binnen etlichen Minuten) bewirken.

Wie in der Arbeit von Strecker so auch in der Arbeit von Denigès wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, Ammoniak durch verschiedene Amine zu ersetzen, mit denen Alloxan in Gegenwart von Blausäure in analoge Reaktion eintritt.

Zweck vorliegender Untersuchung war die Prüfung, inwieweit das Ammoniak durch Amine ersetzt werden kann, um dadurch vielleicht eine Vergrößerung der Empfindlichkeit dieser Reaktion zu erreichen. Da in der Arbeit von Strecker darauf hingewiesen wurde, daß mit Alloxan nur primäre Amine in Reaktion treten, wurden von uns auch nur diese untersucht. Die Durchführung der

[1] Liebig's Ann. Chem. **106**, 255.

[2] Liebig's Ann. Chem. **118**, 126; **113**, 47; Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie für das Jahr 1859, 369.

[3] Mikrochemie **4**, 149 (1926).

Reaktion war folgende: ein Tropfen 1,5% (M/10) Alloxanlösung (von der Firma Dr. Theodor Schuchardt, Chemische Fabrik, Görlitz, „Alloxan cryst.") wurde auf dem Objektträger rasch mit einem Tropfen der wässerigen Lösung des Amins vermischt und mit dem umgekehrten Objektträger die Gaskammer (ein kleines Glasgefäß, Volumeninhalt etwa 2 ccm) geschlossen. In der Gaskammer wurde durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine bestimmte Menge Zyankalilösung Blausäure entwickelt. Nach Verlauf einer bestimmten Zeit, wurde der Tropfen auf dem Objektträger unter dem Mikroskop untersucht.

Zunächst wurden von uns eine Reihe aliphatischer und aromatischer Amine untersucht, ob sie überhaupt mit Alloxan in Gegenwart von Blausäure reagieren und dabei einen kristallinischen Niederschlag erzeugen. Das Gemisch von Alloxan und Amin (die Lösungen der Amine wurde in verschiedenen Konzentrationen genommen) wurde der Einwirkung der Blausäuredämpfe 15 Minuten unterworfen, wobei die Blausäure in einer Menge von 0.2 mg (3 Tropfen N/10 KCN-Lösung) vorlag. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle Nr. 1 angeführt.

Tabelle I.

AMINE	Formeln	Resultate	Anmerkungen
Äthylamin	$C_2H_5NH_2$	+	
Propylamin	$C_3H_7NH_2$	+	
Butylamin	$C_4H_9NH_2$	+	
Anilin	$C_6H_5NH_2$	+	
o-Toluidin	$C_6H_4\langle^{CH_3}_{NH_2}$	+	
m-Toluidin	$C_6H_4\langle^{CH_3}_{NH_2}$	+	
p-Toluidin	$C_6H_4\langle^{CH_3}_{NH_2}$	+	
o-Anisidin	$C_6H_4\langle^{OCH_3}_{NH_2}$	+	
p-Aminophenol	$C_6H_4\langle^{OH}_{NH_2}$	+	Die Konzentration dieser Amine wurde verschieden gewählt: angefangen von einer gesättigten Lösung bis zu einer, mit der 5-fachen Menge H_2O verdünnten Lösung.
o-Aminophenol	$C_6H_4\langle^{OH}_{NH_2}$	—	
α-Naphtylamin	$C_{10}H_7NH_2$	—	
β-Naphtilamin	$C_{10}H_7NH_2$	—	
m-Nitroanilin	$C_6H_4\langle^{NO_2}_{NH_2}$	—	
m-Phenylendiamin	$C_6H_4\langle^{NH_2}_{NH_2}$	—	

Die Kristalle, welche mit Äthylamin, Butylamin und Anilin erhalten wurden, sind in den Mikrophotogrammen Abb. 1—3 wiedergegeben. Die Mehrzahl der anderen Kristalle haben eine ähnliche Nadelform und unterscheiden sich meistens nur nach der Größe.

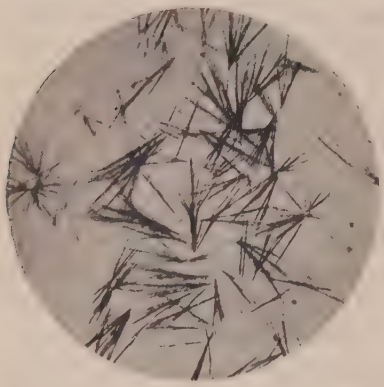


Abb. 1.

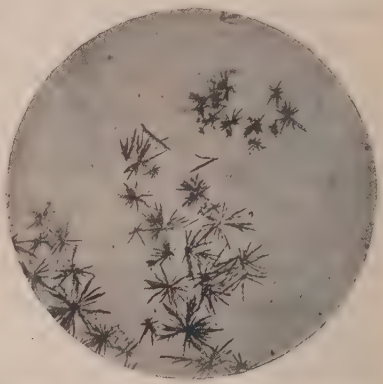


Abb. 2.

Diejenigen Amine, die ein negatives Resultat zeigten, wurden nicht weiter untersucht.

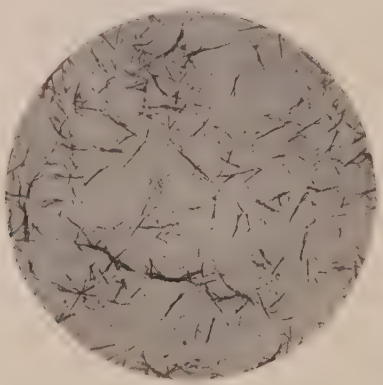


Abb. 3.

Es wurde ferner geprüft, ob nicht auch in Abwesenheit von Blausäure bei der Einwirkung des Alloxans auf diejenigen Amine, die ein positives Resultat gaben, kristallinische Niederschläge ausfallen. Dazu wurden in einzelnen Reagenzgläschen

gleiche Mengen von Alloxanlösung (M/10) und der entsprechenden Aminlösung (die Konzentration der Aminlösungen ist in Tabelle II angegeben) miteinander vermischt und nach 24stündigem Stehen auf das Vorhandensein von Kristallen untersucht; das Ergebnis war negativ. Weiters wurde von den hergestellten Mischungen ein Tropfen auf den Objektträger aufgetragen und nach vollständigem Auftrocknen des Tropfens der Rückstand unter dem Mikroskop untersucht. Auch in diesem Falle konnte die Bildung von Kristallen nicht beobachtet werden. Der Rückstand auf den Objektträgern war eine durchsichtige, gallertartige Masse, manchmal von einzelnen körnchenartigen Gebilden durchzogen.

Hierauf wurden Versuche angestellt, um die Frage zu klären, wie schnell das Gemisch von Alloxan und Amin seine Empfindlichkeit als Reaktiv zum Nachweis der Blausäure verliert. Zu diesem Zwecke wurden ebenfalls Gemische von gleichem Volumen der Alloxan- und Aminlösung hergestellt, und nach Ablauf einer bestimmten Zeit einzelne Tropfen dieser Mischung der Einwirkung von Blausäuredämpfen (0,2 mg HCN) unterworfen. Die hierbei erhaltenen Resultate sind in Tabelle II in der dritten Spalte angeführt.

In der von uns 1934 veröffentlichten Arbeit [4] wurde darauf hingewiesen, daß bei Anwendung von Ammoniak das Schwinden der Empfindlichkeit allem Anscheine nach durch irgend welche Nebenreaktion bedingt ist, die in Abwesenheit von Blausäure, zwischen Alloxan und Ammoniak verläuft (Bildung von Mykomelinsäure? [5]). Daß auch bei dem Gemisch des Alloxans mit den Aminen das Schwinden der Empfindlichkeit bei längerem Stehen des Reaktivs von irgendwelchen Nebenreaktionen abhängig ist, ergibt sich aus folgendem: Gibt man zu einem Gemisch von Alloxan und Amin, das schon seine Empfindlichkeit verloren hat, eine neue Menge Alloxan oder Amin hinzu (je nachdem, welcher von den gegebenen Stoffen bei der Herstellung des Gemisches, im Überschuß genommen wurde), so erhält dieses Gemisch wiederum seine Reaktions-

[4] Archiv der Pharmacie, 1934, 792.

[5] Beilstein's Handb. d. organ. Chem. 3. Aufl. Bd. 1, 1340 u. 1399 (siehe auch dort betreffend der gegenseitigen Einwirkung des Alloxans mit den Aminen in Abwesenheit von Blausäure).

fähigkeit und reagiert bei der Einwirkung von Blausäure mit der Bildung eines kristallinischen Niederschlages.

Schließlich wurde die Empfindlichkeitsgrenze des Gemisches von Alloxan und Amin als Reaktiv auf Blausäure bestimmt. Im gegebenen Falle wurde das Gemisch unmittelbar vor dem Versuch auf dem Objektträger durch Auftragen und Vermischung der Alloxan- und Aminlösung hergestellt. Die in Tabelle II angegebenen Konzentrationen der Amine wurde beibehalten, weil eine Reihe durchgeführter Vorversuche ergab, daß mit den gewählten Konzentrationen die besten Resultate erzielt werden. Da eine systematische Untersuchung über die Abhängigkeit der Empfindlichkeit dieser Reaktion von der Konzentration der Amine von uns nicht durchgeführt wurde, ist es nicht ausgeschlossen, daß bei einer anderen Konzentration der Aminlösungen bessere Resultate erreicht werden können. Die von uns erhaltenen Resultate, die mittlere Werte von vielen Bestimmungen darstellen, sind in der Tabelle II angegeben.

Tabelle II.

AMINE	Konz. der Aminlösung	Zeitdauer, in der das Gemisch v. Alloxan u. Amin seine Empfindlichkeit verliert	Empfindlichkeit			
			Einwirkungszeit der Blausäure auf das Alloxan-Amingemisch			
			5 Min. (γ HCN)	10 Min. (γ HCN)	15 Minuten	
					(γ HCN)	Grenzkonzentration
Äthylamin	M/2	5 Minut.	2,52	2,52	2,52	1: 38000
Propylamin	M/10	5 „	0,31	0,31	0,31	1:400000
Butylamin	M/20	5 „	0,13	0,13	0,13	1:400000
Anilin	M/20	20 Stund.	3,0	1,5	1,5	1: 38000
o-Toluidin	M/20	2 „	43,0	27,0	16,0	1: 4000
m-Toluidin	M/20	2—3 „	5,4	3,9	2,3	1: 38000
p-Toluidin	M/20	12 „	3.9	0,8	0,5	1:380000
o-Anisidin	M/20	2 „	64,0	27,0	27 0	1: 3700
p-Aminophenol	M/20	40 Minut	64,0	10,8	4,3	1: 38000
Ammoniak	4—5% (nach d. Angab. von DENIGÈS)	5 „	0,5	0,5	0,5	1:380000

Aus der Vergleichung der erhaltenen Werte (Tabelle II) kann folgende Schlußfolgerung gezogen werden:

1. Von allen untersuchten Aminen besitzt Butylamin die größte Empfindlichkeit als Reaktiv zum Nachweis der Blausäure.

Ferner zeigt sich bei den Aminen der aliphatischen Reihe folgende Gesetzmäßigkeit, auf die schon FEIGL[6] hingewiesen hat: mit der Vergrößerung des Molekulargewichts des Reagenzes steigt die Empfindlichkeit der Reaktion.

2. Bei Anwendung solcher Reaktive, die (ähnlich dem Alloxan-Ammoniakgemisch) ihre Empfindlichkeit schnell verlieren, vergrößert sich nicht die Erfassungsgrenze; es ist z. B. gleichgültig, ob die Blausäuredämpfe fünf Minuten oder eine längere Zeit einwirken.

Zum Schlusse unserer Arbeit sprechen wir Herrn J. J. DYCK für die geleistete Hilfe bei der Durchführung einzelner Kontrollversuche unseren Dank aus.

[6] FR. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 1933, S. 12 (russ.). Siehe auch J. v. TAMCHYNA, Mikrochemie **9**, 229 (1931) und P. KRUMHOLZ u. H. WATZEK, Mikrochemie **19**, 55 (1935).

Nephelometrische Mikrobestimmung des antitryptischen Titers.

Von

Ch. Wunderly.

Aus dem Laboratorium für biochemische Mikromethoden, Meilen (Schweiz).

(Eingelangt am 24. Juni 1936.)

Die neueren Bestimmungen des antitryptischen Titers (A. T. T.) gründen sich auf die Caseinmethode. Hierbei wird die Hemmung gemessen, welche eintritt, wenn man zu bekannten Mengen Trypsin (Ferment) und Casein (Substrat), eine gewisse Menge Blutserum zusetzt. In serologischer Hinsicht ist die dadurch eintretende Hemmung des fermentativen Vorganges eine unspezifische Größe; sie kann aber bei richtiger Berücksichtigung der weiteren klinischen Symptome, diagnostische Bedeutung haben. Friedrich Chrometzka[1] hat erstmals die Bestimmung des A. T. T. nach exakten Fermentmethoden durchgeführt und in einer umfassenden Arbeit zugleich auch die klinische Auswertung der Resultate gegeben. Die Messung der enzymatischen Reaktion erfolgt nach zwei Methoden: Es werden sowohl die Reaktionsprodukte mit der bekannten Alkali-Titration nach R. Willstaetter bestimmt, als auch der Gehalt an intaktem Casein, letzteres durch die Viscosität der Lösungen, welche dazu in einem bestimmten Verhältnis steht. Reihenversuche machen die zahlenmäßige Auswertung des A.T.T. möglich, während steril aufbewahrte Normalseris die Kontrolle für die Wirksamkeit des verwendeten Trypsinpräparates abgeben. Für jede der Methoden ist indessen eine Blutmenge erforderlich, wie sie nur durch Venen-Punktion erhältlich ist. Bei Krankheiten mit resorptiven oder Zerfallserscheinungen erscheint es oft angezeigt, den A.T.T. fortlaufend alle paar Tage zu kontrollieren und hier ist es für den Kliniker von bedeutendem Vorteil, eine Mikromethode zu besitzen, die es ihm erlaubt, den A.T.T. in ein paar Blutstropfen aus der Fingerbeere zu bestimmen. Das Ausarbeiten einer solchen Mikromethode war der Z w e c k dieser Arbeit.

Im Gegensatz zu der peptischen Spaltung[2], sind die Ergebnisse bei der tryptischen Spaltung gleichwertig, gleichgültig ob die Spaltprodukte titrimetrisch bestimmt werden oder die Caseinabnahme nephelometrisch gemessen wird. Diese letztere Bestimmungsart wurde von Rona, Kleinmann, Stern u. a. in die

[1] Ztschr. ges. exper. Med. **69**, 656 (1930); Ztschr. ges. exper. Med. **80**, 395 (1932).

[2] P. Rona, H. Kleinmann u. Dressler, Biochem. Ztschr. **288**, 6 (1930).

biochemische Mikromethodik eingeführt und neuerdings von B. J. KRIJGSMAN[3] für die Untersuchung von Protozoen-Enzymen mit solch gutem Erfolg benutzt, daß sie als Basis unserer Methode gewählt wurde. Nachdem man bei der Bestimmung des A.T.T. mit dem Serumeiweiß eine stets wechselnde Komponente im System hat, konnte nur eine Bestimmungsart in Frage kommen, welche es erlaubt die übrigen Faktoren mit hinlänglicher Sicherheit zu bestimmen. Diese Forderung muß bei enzymatischen Arbeiten, wo weder Ferment noch Substrat eine konstante Aktivität besitzen, in besonderem Maße verlangt werden. Ferner muß unerwünschte bakterielle Wirkung unterbunden werden, da deren Einfluß bei der durchschnittlich zweistündigen Bebrütung bei 37° beträchtlich sein kann. Wie bei allen enzym-chemischen Methoden sind exakte Arbeit und absolut saubere Glasgefäße Bedingung.

Vorarbeiten.

Aus diesen Überlegungen heraus ergab sich schließlich eine Arbeitsweise, bei welcher pro Bestimmung jeweils drei Ansätze parallel geführt werden.

Ich bezeichne sie im folgenden als: Spaltansatz, Serumansatz und Kontrollansatz. Im ersteren wird die Trypsin-Casein-Spaltung verfolgt, indem in geeigneten Abständen das noch intakte Casein durch Sulfosalycilsäure gefällt wird. Die derart entstehende Trübung ist der Konzentration an Casein proportional und stabil genug, um nephelometrisch ausgewertet werden zu können. Dabei rechnet man die Anfangstrübung als 100prozentig und setzt die späteren Trübungen in ein prozentuales Verhältnis hierzu.

Im Serumansatz sind Trypsin und Casein in gleicher Konzentration vorhanden wie im Spaltansatz, jedoch kommt hier noch soviel Blutserum hinzu, daß eine gut meßbare Hemmung entsteht. Der Blutserumzugabe ist auch dadurch eine Grenze gesetzt, daß einerseits zu starke Trübungen leicht grobkörnig ausfallen und dann ungenügend stabil sind, andererseits die Meßgenauigkeit bei kräftigen Trübungen größer ist als bei kleinen, da das zugrunde liegende BEER-LAMBERT'sche Gesetz logarithmischer Natur ist.

Im Kontrollansatz schließlich ist nur Casein da, und zwar in derselben Konzentration wie in den übrigen Ansätzen. Man erhält damit eine Kontrolle, ob wirklich sterile Bedingungen vorliegen.

[3] Ztschr. physiol. Chem. 228, 256 (1934); s. ferner über die nephelometrische Technik in der Enzymforschung im letzten Kap. von Bd. V: Ergebnisse der Enzymforschung, v. F. F. NORD u. R. WEIDENHAGEN, Akadem. Verlgs. Ges. Leipzig 1936.

Da alle enzymatischen Reaktionen außerordentlich fein auf p_H-Änderungen reagieren, mußte für eine ausreichende Pufferung gesorgt werden. Sie muß genügend stark sein, um das p_H während der ganzen Meßperiode konstant zu halten, denn von einer Änderung derselben würde die Spaltung in unkontrollierbarer Weise beeinflußt. In gewissen Grenzen wird die Pufferung auch dadurch notwendig, als die Stabilität der Trübung vom p_H abhängig ist. Zur Klärung dieser Fragen wurden drei Puffersysteme parallel durchgemessen, nämlich der Ammoniumpuffer n NH_4/n NH_3 wie ihn R. Willstaetter[4] anwendet, der Veronalacetat-Puffer von L. Michaelis[5] und der m/15 Phosphat-Puffer nach Soerrensen. Mit diesen Systemen wurden die Lösungen auf ein p_H von 8,14 gebracht und die Spaltung gemessen. Es zeigte sich, daß die Pufferung in allen drei Fällen ausreicht, indem das p_H während der ganzen Reaktionsdauer unverändert bleibt. Ebenso weichen die Messungen nur innerhalb der Fehlerbreite voneinander ab, sodaß man annehmen darf, daß die Puffersubstanzen weder den enzymatischen Verlauf beeinflussen, noch die Trübung der Caseinfällung durch Sulfosalycilsäure. Da der Phosphatpuffer sich länger unverändert erhält als die übrigen, wurde ihm in der Folge der Vorzug gegeben.

An Trypsin wurden die Präparate der Firma Merck (Darmstadt), Grübler (Leipzig) und Witte (Rostock) durchgemessen. Sie zeigten sich in bezug auf Löslichkeit und Wirksamkeit nahezu gleichwertig, doch muß man darauf achten, eine möglichst feine Dispersion zu erhalten, um eine gute Lösung zu erreichen. Damit die Messungen vergleichbar werden, wurde für die klinischen Anwendungen an einem Präparat (Witte) festgehalten. Als Substrat diente Casein nach Hammarsten (Grübler). Casein- und Trypsinlösung werden täglich mit doppelt dest. Wasser neu hergestellt. Die Erfahrung zeigt, daß sich auf diese Weise ein direkter Toluolzusatz vermeiden läßt. Wenn auch die nötige Menge an Toluol nur sehr klein ist, so würde sie bei dem geringen Volumen der Ansätze dennoch genügen, um die Oberflächenspannung zu beeinflussen. Es genügt, wenn die in kleinen Reagensgläsern befind-

[4] G. Vercellana, Ztschr. Krebsforschg. **43**, 163 (1936).
[5] Biochem. Ztschr. **234**, 139 (1931).

lichen Ansätze mit durch Toluol leicht benetzter Watte verschlossen werden.

Die Trübung wird im PULFRICH-Photometer von ZEISS (Jena) gemessen. Das Trübglasprisma mit Eichschein gibt die Möglichkeit, die gemessenen rel. Trübungen in absolute Werte umzurechnen [6]. Als Untersuchungsgefäß dient die 2,5 mm Planküvette mit 1 ccm Inhalt. Die Trübungen erreichen nach 10 Min. ihr Maximum und bleiben dann mindestens 30 Min. stabil. Es wurde durchwegs Vergleichshelligkeit 3 und Filter L_2 benutzt. Aus fünf Ablesungen wurde der Mittelwert genommen und dieser auf seinen absoluten Trübungswert umgerechnet.

Benötigte Reagenzien:

Trypsin puriss., in dopp. dest. Wasser so gelöst, daß 1 ccm 1 γ oder 0,1 γ enthält.

Casein HAMMARSTEN, davon werden 0,25 g unter Umschwenken des Glases in 0,3 ccm 2 n-NaOH und ca. 40 ccm Wasser gelöst und alsbald mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. In Kühlschrank stellen.

Blutserum, steril entnommen, mit 19 Teilen physiol. NaCl-Lösung verdünnt.

Pufferlösung: Primäres und sekundäres Phosphat (SOERENSEN) m/15 im Verhältnis 1 : 9. Mischung erst vor Gebrauch.

Sulfosalicylsäure, 20 g werden in 80 g Wasser gelöst.

Salzsäure, 25%, reinst.

Physiol. NaCl-Lösung als Volumausgleichsflüssigkeit.

Versuche zur Bestimmung der tryptischen Wirksamkeit und ihrer Hemmung.

Das Zusammenstellen der drei Ansätze, welche gleichzeitig bebrütet werden, erfolgt mit Mikropipetten, wie sie zur morphologischen Blutuntersuchung verwendet werden. Die Trübungsreagenzien werden aus 1-ccm-Büretten mit $^1/_{100}$ Teilung zufließen gelassen. Die Entnahme der Spaltflüssigkeit geschieht mit 0,3 ccm Präzisions-Vollpipetten, welche auf 37° geeicht sind und vor Ge-

[6] Siehe ZEISS Druckschrift Mess 430 g oder 430 l.

brauch mindestens 15 Min. im Thermostaten standen. Gleichzeitig wird auch eine unzulässige Abkühlung des Spaltansatzes durch das Pipettieren vermieden. Ebenso werden die Ansätze vor dem Hinzufügen des Trypsin für 10 Min. in Wasser von 39° gehängt. Während man das Ferment hinzufügt, kühlen sie sich auf die Thermostat-Temperatur von 37—38° ab. Auf diese Weise wurden folgende Ansätze zusammengestellt:

Spaltansatz		Serumansatz		Kontrollansatz	
Trypsinlösung	0,4		0,4	Wasser	0,4 ccm
Caseinlösung	0,5		0,5		0,5 ccm
Phosphatpuffer	0,5		0,5		0,5 ccm
NaCl physiol.	0,4	Serum	0,4	NaCl	0,4 ccm
Gesamtvolumen	1,8		1,8		1,8 ccm

Nach entsprechenden Zeiten werden je 0,3 ccm in kleine Reagensgläser pipettiert, welche bereits 0,6 ccm HCl 25% und 0,1 ccm H_2O enthalten. Es wird sogleich vorsichtig homogenisiert, wodurch die weitere Spaltwirkung unterbunden ist. Nun läßt man 0,3 ccm 20%iger Sulfosalicylsäure zufließen und stellt bis zur Trübungsmessung 15 Min. beiseite.

Resultate:

Die in Tabelle 1 angeführten Ansätze unterscheiden sich lediglich in der Trypsinkonzentration.

Tabelle 1.

Versuch 1.

0,4 γ Trypsin in 1,8 ccm Totalflüssigkeit, Temp. 37,5°, normales Menschenserum, $p_H = 8{,}14$.

Zeit in Minuten	Spaltansatz		Serumansatz		Kontrollansatz
	Abs. Trübg.	Spaltung %	Abs. Trübg.	Spaltung %	Abs. Trübg.
Beginn	198,8	—	586,7	—	199,5
15	134,0	33,0	342,1	41,7	199,1
30	84,6	57,7	304,7	48,1	200,1
60	58,1	71,0*	299,0	49,0*	198,9
120	41,5	79,3*	296,0	49,6*	199,7
180	28,3	85,9	296,0	49,6	199,2

Versuch 2.

0,14 γ Trypsin in 1,8 ccm Totalflüssigkeit, sonst wie Versuch 1.

Beginn	194,9	—	581,3	—	195,6
15	177,1	9,1	495,8	14,7	196,2
30	160,0	17,9	487,1	16,2	195,9
60	151,4	22,3	482,5	17,0	195,8
120	149,1	23,5	480,1	17,4	196,3
180	148,9	23,6	480,1	17,4	196,0

Wie Abb. 1 zeigt, verläuft die Spaltung in der ersten Viertelstunde im Serumansatz deutlich rascher als im Spaltansatz. Es

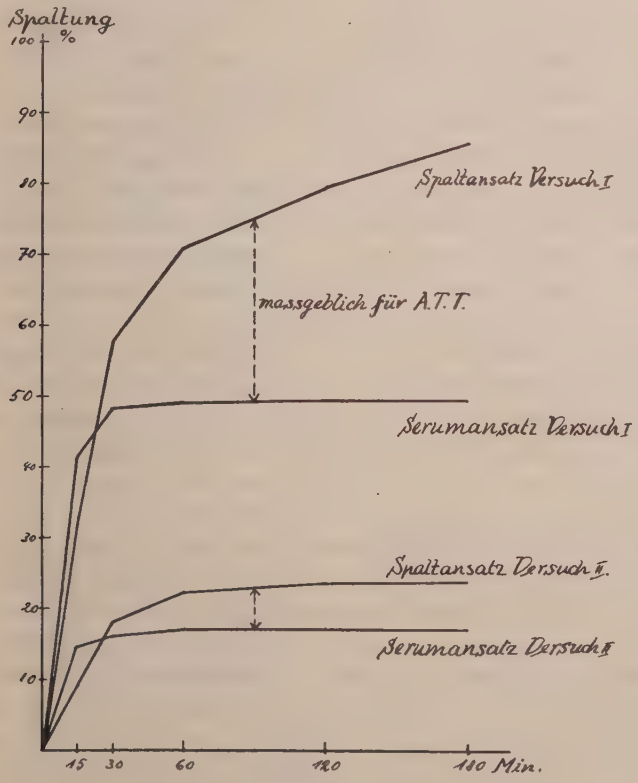


Abb. 1.

scheint daraus hervorzugehen, daß das Trypsin eine größere Affinität zum unzersetzten Serumeiweiß besitzt, als zum Caseinsubstrat.

Demnach würden bei Reaktionsbeginn ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie bei der peptischen Spaltung, wo ebenfalls Serumeiweiß schneller angegriffen wird als Casein. Aber schon nach 30 Min. wird die tryptische Tätigkeit durch die inzwischen gebildeten Spaltprodukte der Serumeiweißspaltung gehemmt und bleibt in der Folge gegenüber der serumfreien Spaltung immer stärker zurück. Im ikterischen Blut, bei Hämolyse, bei Hochfieber u. a. zeigt sich diese Hemmung besonders stark. Hier muß betont werden, daß der besprochene Reaktionsverlauf nur für diese Ansätze gilt; werden diese in ihrer Zusammensetzung verändert, so ändert sich ebenfalls das p_H und damit die ganze Reaktionskinetik.

Empfindlichkeitsgrenze und Fehlerberechnung.

Die Kontrolltrübungen liegen fast durchweg etwas höher als die entsprechende Anfangstrübung des Spaltansatzes. Es ist dies dadurch begründet, daß man trotz sofortiger Entnahme nach Trypsinzugabe nicht verhindern kann, daß schon Spuren von Casein gespalten werden. In der 0,5 ccm Caseinlösung des Spaltansatzes sind 1,25 mg Casein enthalten, was, auf den Ansatz berechnet, 0,069% ausmacht. In der ersten Entnahme von 0,3 ccm sind somit 0,208 mg Casein enthalten. Die Trübung, welche sie verursachen, beträgt im Mittel 1,9 und da besondere Reihenversuche gezeigt haben, daß Unterschiede von 0,009 mg Casein noch mit Sicherheit gemessen werden können, so liegt die Empfindlichkeitsgrenze bei etwa 10 γ Casein. Der Fehler der Caseinbestimmung ist folglich $\pm$ 2,4%.

Für die diagnostische Auswertung ist die Genauigkeit der Serumeiweißbestimmung besonders wichtig. Wenn wir das spezifische Gewicht des Normalserum mit 1,03 und seinen Eiweißgehalt mit 7,5% annehmen, so sind im Serumansatz anfänglich 1,545 mg Serumeiweiß in einer Konzentration von 0,086%. Die erste Entnahme enthält somit 0,258 mg Serumeiweiß, welche in Versuch I einen absoluten Trübungswert von $587 - 199 = 388$ hervorrufen. Es erhellt daraus, daß etwa 7 γ Serumeiweiß noch exakt zu messen sind. Der Fehler somit, mit welcher die erste Entnahme behaftet ist, beträgt $\pm$ 1,3%. Die Verhältnisse der Ansätze sind absichtlich so gewählt worden, damit die untere Genauigkeitsgrenze auf 7 γ herabgesetzt wird. Nachdem Blutserum als Substrat natürlich nie

einheitlich ist, war dies von besonderer Wichtigkeit. Daß dabei die Caseinspaltung im Spaltansatz mit etwas kleinerer Genauigkeit gemessen wird, kommt aus folgendem Grunde weniger zur Geltung. Der Spaltansatz wird nämlich bei jeder klinischen Bestimmung wiederholt und wenn nach 2—3 Dtz. Bestimmungen die Mittelwerte berechnet werden, hat man ein sehr genaues Durchschnittsbild der Spaltung. An Hand dieser Mittelwertskurve findet man auch sogleich allfällige Unregelmäßigkeiten der Ferment- oder Substratlösung. Die Kurve erhält dadurch den Charakter einer Eichkurve.

Methode für den praktischen Gebrauch.

Für eine klinische Methode wäre es viel zu zeitraubend, jedesmal die genauen Zeitumsatz-Kurven festzulegen. Hier kommt es darauf an, die Hemmung innerhalb nicht zu langer Zeitspannen möglichst genau zu messen. Aus zahlreichen Bestimmungen ergab sich, daß es genügt, wenn neben dem Anfangswert noch die 1-Stunden- und 2-Stundenwerte durch Doppelbestimmungen gemessen werden. In Versuch I wurden die Werte, welche zu einer Bestimmung notwendig sind, mit einem Kreuz versehen. Aus Abb. 1 ersieht man, daß die Kurve in diesen Zeitpunkten keine starke Steigung mehr aufweist, und die Hemmung bereits sehr deutlich ist. Wollte man die Bestimmung ganz im asymptotischen Teil der Kurve vornehmen, so würde damit die Reaktionsdauer erheblich verlängert werden, was den praktischen Wert der Methode beeinträchtigt. Um den A.T.T. auch zahlenmäßig festzulegen, werden die Stundenwerte addiert und darauf die Mittelwerte von Spaltansatz und Serumansatz voneinander subtrahiert. Die Differenz gibt den mittleren A.T.T. für die Zeit zwischen 1 und 2 Stunden Reaktionsdauer.

Die Berechnung des A.T.T. für Versuch I geschieht wie folgt:

	Spaltansatz % Spaltung	Serumansatz % Spaltung
1 Std.	71,0	49,0
2 Std.	79,3	49,6
	150,3	98,6
Mittelwert	75,2	49,3

Die Differenz der Mittelwerte gibt den A.T.T. = 25,9.

Bei solcher Art der Berechnung basiert der Wert für den A.T.T. auf 6 Doppelbestimmungen, wovon drei einer bekannten Eichkurve angehören. Wie zahlreiche Wiederholungen gezeigt haben, ist die Möglichkeit der Reproduktion als sehr gut zu bezeichnen. Die Abweichungen betragen im Mittel ± 0.3%; im Versuch I also 25.9 ± 0.3. Zu diesem A.T.T. eines Normalblutes ist zu bemerken, daß erst bei Werten über 27.5 von einer Erhöhung gesprochen werden darf, da für Normalblut etwa eine Breite des Titers von 24.5 bis 27.0 beansprucht wird. Was unter 24 liegt, gilt als erniedrigter Titer. Stark erhöhte A.T.T. bringen Werte bis zu 33 und selbst 34[7].

Einzelheiten zur Mikropackung.

Für die Blutentnahme hat es sich als praktisch erwiesen, das nach Einstich in die Fingerbeere heraustropfende Blut in eine

Abb. 2.

Mikropipette, wie sie zur Bestimmung der weißen Blutkörperchen gebraucht wird, aufzusaugen. Aus dieser Pipette wird das Blut in ein steriles Präparatengläschen ausgeblasen, wie solche in der Mikro-Elementaranalyse verwendet werden. Als Verschluß dient ein kleiner Kork der erst hitzesteril gemacht und dann kurz in Paraffin getaucht wurde. Um dieses kleine Präparatengläschen versenden zu können, muß es noch entsprechend geschützt werden. Dazu klemmt man einen gut angepaßten Kork möglichst tief in ein dickwandiges Zentrifugenglas (innerer Durchmesser 17 mm, Länge 78 mm); der Kork (siehe Abb. 2) hat auf seiner oberen

[7] Die Ergebnisse der klinischen Anwendung folgen an anderer Stelle.

Seite eine genügend große Bohrung, damit das Präparatengläschen hineingesteckt werden kann. Dann dreht man zum Verschluß des Zentrifugenglases einen passenden Kork soweit hinein, daß er auf dem kleinen Kork des Präparatengläschens gut aufsitzt. Diese Mikropackung gelangt in der üblichen Kartonpackung zum Versand und hat sich gut bewährt. Nach dem Eintreffen im Untersuchungslaboratorium wird der große Verschlußkork entfernt und die Packung in den Eisschrank gestellt. Über Nacht setzt sich der Blutkuchen ab, sodaß das Serum davon abzentrifugiert werden kann. Dazu stellt man die Packung (wie man sie dem Eisschrank entnimmt) in die Zentrifuge und läßt diese drei Minuten bei 3000 Touren gehen. Darauf entnimmt man mit Mikropipette dem überstehenden Serum 0,030—0,035 ccm, von denen zur Bestimmung des A.T.T. 0,020 ccm gebraucht werden.

Zusammenfassung.

Es wird eine nephelometrische Mikromethode angegeben, welche es erlaubt in 2½ Stunden den A.T.T. zahlenmäßig mit einer Genauigkeit von ± 0,3% zu bestimmen. Es sind dazu 0,02 ccm Blutserum erforderlich.

Eine zum Versand der entsprechenden Blutmenge geeignete Mikropackung wird beschrieben.

Über eine Mikro-Bohrmaschine zur Abscheidung der Einschlüsse in den Schliffen.

Von

A. K. Russanow.

Aus dem Institute für Mineralrohstofforschung in Moskau.

(*Eingelangt am 7. Juli 1936.*)

Bei der Untersuchung von Erzen ist es oftmals nötig, nicht nur die mittlere Zusammensetzung des Erzes zu bestimmen, sondern auch die Zusammensetzung der einzelnen, in dem Erz vorhandenen Mineralien zu kennen.

In vielen Fällen vermag man nicht diese Aufgabe mit Hilfe der üblichen chemischen Analysenmethoden zu lösen, da die Ausscheidung der einzelnen Mineralien aus dem Erz in Mengen, die für die Ausführung einer chemischen Analyse ausreichen, mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Die Frage nach der Zusammensetzung der Mineralien kann verhältnismäßig leicht beantwortet werden, wenn es gelingt, den zu untersuchenden Einschluß abzuscheiden, da in diesem Falle die Anwendung der üblichen mikrochemischen Methoden oder — was noch zweckmäßiger ist — der Methoden der Spektralanalyse möglich ist.

Zur Abscheidung der einzelnen Einschlüsse kann eine Bohrmaschine verwendet werden, deren verschiedene Konstruktionen von G. Granigg[1], H. Moritz[2] und M. H. Haycok[3] beschrieben worden sind.

In der vorliegenden Arbeit wird eine einfache Bohrmaschine be-

[1] Metall und Erz **12**, 189 (1915).

[2] Metall und Erz **10**, 247 (1929); Zentralblatt für Mineralogie **7**, 251 (1929); **7**, 250 (1932).

[3] Ekonomic Geologie **26**, 4, 415 (1931); **28**, 4, 364 (1933).

schrieben, die an eine binokulare Lupe angeschlossen wird und mit deren Hilfe die Ausbohrungen der Einschlüsse mit einem Durchmesser von zirka 0,2 mm vorgenommen werden können.

Der Bohrer (Abb. 1) besteht aus einer Walze (1) mit einem Durchmesser von 5 mm, die im Tubus (2) drehbar ist. Am Ende der Walze befindet sich eine genau zentrierte Klemmvorrichtung

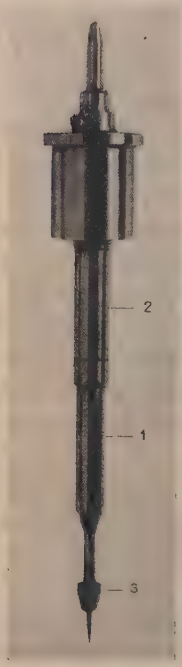


Abb. 1.

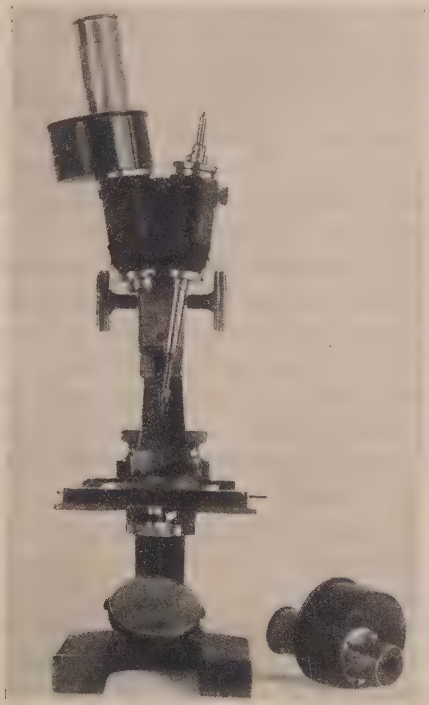


Abb. 2.

für Stahlnadeln, die zur Ausbohrung der Einschlüsse dienen. Es können Nähnadeln aus Stahl oder auch Grammophonnadeln verwendet werden, deren Enden an einer kleinen Drehscheibe, die mit Schmirgelpapier ausgelegt ist, zugespitzt werden.

Der Bohrer wird in den linken Teil der binokularen Lupe (Abb. 2) eingesetzt, wobei das Objektiv und der Tubus der Lupe vorübergehend entfernt werden.

Der Anschluß des Bohrers an die binokulare Lupe erfordert nur wenige Minuten Zeit.

Die Drehung des Bohrers wird durch die Verbindung des oberen Teils der Walze mittels eines biegsamen Gummiröhrchens mit der Achse eines kleinen Elektromotors von 0,05 kW Leistung erreicht. Ein solcher Elektromotor liefert bis zu 2000 Umdrehungen in der Minute.

Der Anlaß des Motors und die Änderung seiner Drehungsgeschwindigkeit erfolgt durch den Fußantrieb, welcher auch unter dem Tisch des Anlaßrheostaten befindet.

Der zu untersuchende Erzschliff wird auf dem beweglichen Tischchen der binokularen Lupe mit Plastolin in der Weise befestigt, daß jeder Punkt des Schliffes unter die Nadel kommen kann.

Die Nadelspitze wird im Brennpunkt des Mikroskops placiert, durch welches die Beobachtung des Bohrungsvorgangs erfolgt.

Zuerst wird die Spitze der unbeweglichen Nadel auf das Zentrum des Einschlusses eingestellt, worauf der Bohrer in Drehung versetzt wird, wobei er gleichzeitig mittels der Kremaliere (Trieb- und Zahnstange) der binokularen Lupe gesenkt wird. Die Anwendung von Stahlnadeln ermöglicht es, die Einschlüsse auszubohren, die an Härte den Quarz nicht übersteigen.

Falls die Nadel fehlerhaft zentriert wird, oder, wenn man Ausbohrungen von Einschlüssen vorzunehmen hat, die an Härte dem Nadelmaterial beinahe gleichkommen, so muß man, um das Schlagen zu vermeiden, die Nadelspitzen noch künstlich befestigen. Zu diesem Zweck wird auf die Oberfläche des Schliffes mit Hilfe eines Pinselchens eine Lösung von Zelluloid in Amylacetat aufgetragen, die nach dem Auftrocknen einen durchsichtigen Überzug von 0,2 mm Dicke zurückläßt, welcher eben die in die Lösung eingetauchte Nadelspitze vor den Schwingungen schützt. Man kann zu demselben Zweck auch auf die Oberfläche des Schliffes eine durchsichtige Zelluloidplatte legen, deren Ränder an den Schliff mittels einer Lösung von Zelluloid in Amylacetat angeklebt werden.

Da in manchen Fällen auch die tieferliegenden Mineralien durch das Bohren mitgenommen werden können, wird nur der Oberflächenteil des Einschlusses gebohrt.

Das durch das Bohren erhaltene Pulver wird je nach der Art seiner weiteren Untersuchung entweder in eine Porzellanschale mit Wasser gespült, oder in ein Wachskügelchen, welches am Ende eines Glasstabes befestigt ist, eingedrückt.

Im ersten Falle wird das Pulver mit entsprechender Säure (HCl, H_2SO_4, HNO_3, HF usw.) behandelt, und die Zusammensetzung der auf diese Weise erhaltenen Lösung entweder auf spektralanalytischem Wege oder mit Hilfe mikrochemischer Reaktionen bestimmt.

Im zweiten Fall kann die Zusammensetzung des Pulvers unmittelbar spektralanalytisch bestimmt werden — unter Anwendung des Lichtbogens als Lichtquelle, wobei das Kügelchen mit dem eingedrückten Mineralpulver in ein kleines Loch der spektralreinen Kohlenelektrode eingesetzt wird.

Die Anwendung der Methodik der Spektralanalyse auf die Untersuchung der Zusammensetzung von Einschlüssen erlaubt es, die Anwesenheit der Elemente in Mengen von Hundertstel und Tausendstel Prozent festzustellen. Die Untersuchung der Einschlüsse selbst ermöglicht es ferner auch, die Empfindlichkeit des Nachweises von Elementen in den Erzen bedeutend zu erhöhen, da oftmals die Anwesenheit der einzelnen Elemente in dem Erz mit dem Vorhandensein bestimmter Einschlüsse verbunden erscheint.

A Systematic Semimicro Procedure for the Qualitative Analysis of the Commoner Cations.

By

John H. Winkley, Leo K. Yanowski and Walter A. Hynes.

Contribution from the Analytical Laboratories of Fordham University, Fordham, N. Y.

(Eingelangt am 20. Juli 1936.)

The following procedure, which has been developed and used by selected groups of undergraduate students during the past three years, employs no new methods, or, at most, merely modifications of the methods already listed in the literature and standard textbooks (Cf. appended list). The steps decided upon have been reduced to a minimum and have given very satisfactory results with students who have had some slight training in macro qualitative analysis. The reagents finally determined upon were those found to give best results with such relatively inexperienced workers, while the original start on macro methods of analysis tends to give them the foundation in scientific theoretical background which is so necessary for the analytical student.

Particular emphasis has been laid on the direct application of spot tests rather than the use of these reactions as confirmatory tests for the presence or absence of the individual cations, as has been proposed by Emich and his followers. This has served as a great time saver, especially in the analysis of the two hydrogen sulfide groups. However, owing to lack of stable spot reagents for determination of the members of the alkaline earth and alkali families, and also for elimination of the spectroscope and micro-

scope in detecting these substances, it was deemed best to employ adaptations of the classical macro method at this point.

The solutions analyzed contained sufficient amounts of the nitrates or chlorides to furnish concentrations of 10 mg. per ml. of the cations. As the maximum initial volume of solution employed in any analysis was never more than 0.2 ml., the concentration of any cation present in the solution to be analyzed was never more than 2 mg.

Experimental.

Preliminary Tests:

(1) Set up a BLANK micro gas detector[1] containing a strip of red litmus paper in the gas chamber holder. In the generator place one drop of test solution and, after stoppering, add one drop of 3 N NaOH by means of the micro dropper. Shake and, if necessary, warm gently over a micro burner. A change of the litmus paper from red to blue indicates NH_4^+.

(2) In a micro test tube evaporate one drop of the test solution and one drop of 12 N HCl to dryness. Cool, take up in one drop of 6 N HCl and transfer to a depression of a white porcelain spot plate. Add one drop 10% NH_3SCN. A blood-red coloration indicates iron.

If iron is found present, place one drop of the original solution in each of two depressions of the white spot plate. To one add one drop of 10% $K_4Fe(CN)_6$ and to the other add one drop of 10% $K_3Fe(CN)_6$. A dark-blue precipitate indicates respectively Fe^{+++} and Fe^{++}.

Group I:

To from 0.1—0.2 ml. of the test solution prepared by acidifying with 6 N HNO_3, add one drop of 6 N HCl, heat to boiling and centrifuge. Pour off the centrifugate and reserve to test for groups II—V. Wash the precipitate twice by centrifuging with hot H_2O and add the washings to the centrifugate. Treat the precipitate with five drops of 5% KCN, warm gently over the

[1] BLANK, J. Chem. Educat. 11, 523 (1934).

micro burner and again centrifuge. The solution contains $K[Ag(CN)_2]$ and $Hg(CN)_2$ [2].

Place one drop of this solution on spot paper (C. S. and S., No. 601), and add one drop of 2 N HNO_3 followed by one drop of p-dimethylaminobenzalrhodanine. A red stain indicates Ag^+ (Note 1).

Saturate a piece of spot paper with freshly prepared $SnCl_2$ solution. When partly dry, add a drop of the test solution and in the center of this moist spot place a drop of clear, freshly distilled aniline. A brown to black stain indicates Hg_2^{++} [3] (Note 2).

Notes on Group I.

Note 1. The reagent p-dimethylaminobenzalrhodanine is specific for Ag^+ in the presence of KCN [4]. In the absence of KCN, Hg_2^{++} will interfere by giving a similar reaction.

Note 2. The test for mercury in a KCN solution is specific. In the case of low concentrations of mercury, the stain may be only a faint brown and may not appear until after one minute. Freshly distilled aniline must be used, as the discoloration in old aniline may mask the test.

Group II:

Evaporate the centrifugate from Group I to approximately 0.1 ml. in a micro test tube over a water bath with a current of air playing on the surface of the liquid to be evaporated [5]. Acidify if necessary, and add one drop of bromine water [6] (Note 1). Boil off excess Br_2 (Note 2). Add 1 ml. of 3 N HCl and heat the mixture to boiling. Saturate with H_2S in a closed system under pressure for five minutes. Reduce the acidity to that of 0.3 N HCl with 28% NH_4OH [7] (Note 3). Boil and again saturate

---

[2] F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Akad. Verlagsges., Leipzig (1931), p. 127; 2. Aufl. (1935), p. 146.

[3] N. A. Tananaeff, Ztschr. anorgan. Chem. **136**, 373 (1924); **140**, 321 (1924).

[4] F. Feigl, loc. cit., p. 125.

[5] If only Group II members are present, 0.1—0.2 ml. of this solution is taken.

[6] Hufferd, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **5**, 422 (1933).

[7] C. J. van Nieuwenburg and G. Dulfer, A Short Manual of Systematic Qualitative Analysis, Amsterdam (1933), p. 66.

with H_2S for three minutes. Centrifuge and test the centrifugate to determine whether precipitation is complete (Note 4). Reserve centrifugate for analysis of groups III—V. Wash the precipitate once by centrifugation with warm 1% NH_4Cl and then with 1% NH_4NO_3 until the washings are free from Cl^- (Note 5). Add the first two washings to the centrifugate containing groups III—V. Digest the precipitate with 0.3 ml. of 2 N KOH and centrifuge. The residue contains the sulfides of Hg^{++}, Pb^{++}, Bi^{+++}, Cu^{++} and Cd^{++}, while the centrifugate contains the arsenic, antimony and tin as salts of their complex anions.

Notes on the Precipitation of Group II.

Note 1. To oxidize any Sn^{++} to Sn^{++++}.

Note 2. This may be ascertained by testing the fumes with KI-starch paper.

Note 3. The p_H is controlled by using paper stained with Methyl Violet as an indicator.

Note 4. If the precipitation is not complete, the centrifugate, in which the freshly precipitated sulfides are suspended, is transferred to the centrifuge tube containing the sulfides originally precipitated, and the mixture is again centrifuged.

Note 5. Even slight traces of Cl^- will cause an appreciable amount of the HgS to dissolve.

Section A (HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS).

Boil the residue from the KOH extraction with 0.2 ml. of 6 N HNO_3 and centrifuge. HgS remains as a residue at this point. Treat the residue with 2 drops of 6 N HCl and one drop of 3% H_2O_2 and boil [8]. Identify in the same manner as mercury in group I [9].

Work up the centrifugate as follows:

Place one drop of the centrifugate and one drop of 5% $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in a spot-plate depression and add 2—3 drops of freshly prepared Na_2SnO_2 solution [10] (Note 1). A jet-black precipitate indicates Bi^{+++}.

---

[8] Gerstenzang, J. Chem. Educat. **11**, 369 (1934).

[9] Loc. cit.

[10] F. Feigl and P. Krumholz, B., **62**, 1138 (1929).

To one drop of the centrifugate add one drop of 50% $NH_4C_2H_3O_2$ and enough 6 N NH_4OH to make the solution alkaline. Centrifuge the liquid and place one drop of the solution on a piece of carminic acid paper. A blue spot, remaining after drying, indicates Pb^{++} [11] (Note 2).

Place one drop of the centrifugate on spot paper, develop over 28% NH_4OH, and add one drop of hydrorubeanic acid. A black stain indicates Cu^{++} [12] (Note 3).

If Bi^{+++} and Pb^{++} are present, make 0.5 ml. of the centrifugate strongly alkaline with 28% NH_4OH, let stand for a few minutes and centrifuge. Discard the residue and boil this centrifugate until NH_3 is completely removed. Add sufficient distilled H_2O to replace any loss by evaporation, add one drop of satured KI solution and 2 drops of a saturated solution of 1-(2-Quinolyl)-4-Allylthiosemicarbazide in 50% C_2H_5OH [13] (Note 4). A greenish-yellow opalescence or precipitate appearing in two minutes or less and insoluble in 6 N NH_4OH indicates Cd^{++}. A blue solution on such treatment indicates Cu^{++} also.

If Bi^{+++} and Pb^{++} are absent, omit the addition of the 28% NH_4OH and start by removing NH_4^+ by adding one drop of 6 N NaOH and boiling off all NH_3.

Notes on Group II, Part A.

Note 1. This reaction depends on the catalytic effect of small traces of Bi^{+++} on the reduction of Pb^{++} by Na_2SnO_2. The Pb^{++} is also reduced when present alone, but only after long standing.

Note 2. The paper is made by dissolving 5 mg. of pure carminic acid in 1 ml. of H_2O, making the solution ammoniacal and filtering. A 5×12.5 cm. piece of bibulous paper is saturated with this solution.

N. B.:— The solution will not keep longer than a few hours, but the paper will last about a week when kept in a well-stoppered brown vial.

---

[11] F. Pavelka, Mikrochemie, **7**, 301 (1929).

[12] Ray and Ray, J. Soc. Chem. Ind. **3**, 118 (1926); Ray, Ztschr. analyt. Chem. **79**, 94 (1929).

[13] Scott and Adams, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2541 (1935).

Bi^{+++} interferes with this reaction and must be removed by making the centrifugate alkaline with 6 N NH_4OH in the presence of $NH_4C_2H_3O_2$, and removing the $Bi(OH)_3$ by centrifuging.

Note 3. The hydrorubeanic acid gives no precipitate with the other members of this group under these conditions.

Note 4. When Cu^{++} is present, the KI causes the precipitation of brown CuI_2. Without filtering or centrifuging, the reagent precipitates the yellow Cd^{++} complex. Addition of 6 N NH_4OH forms a soluble complex with the copper salt but does not affect the cadmium complex. This reaction occurs most readily with solutions of the nitrates of the cations.

Section B (Arsenic Group).

Make the centrifugate from the KOH extraction just acid with 3 N HCl, centrifuge and discard the centrifugate. Boil the precipitate with 5—8 drops of 6 N HCl and again centrifuge.

Dissolve the residue in 6 N KOH, transfer to the BLANK micro gas detector, add a little powdered Al and heat over a water bath. Pass the fumes evolved over paper saturated with $HgCl_2$ solution. A yellow to brown stain indicates arsenic [14] (Note 1).

Place one drop of the HCl centrifugate on a piece of paper which has been freshly saturated with $H_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$. A lavender-blue stain appearing after a short time indicates Sb^{+++} [15] (Note 2).

Reduce the remaining HCl centrifugate with powdered Mg and filter by capillary filtration (Note 3). Place one drop of this filtrate on $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ paper. A dark-blue stain appearing immediately indicates Sn^{++} [15] (Note 4).

Notes on Group II, Part B.

Note. 1. This is the modified GUTZEIT test.

Note 2. Either bibulous paper or filter paper may be used in making test papers with excellent results. It is necessary that

---

[14] FLUEKIGER, Arch. Pharm. (3), 27 (1889); LEHMANN, Pharm. Ztg., Berlin (1892), 36.

[15] F. FEIGL and NEUBER, Ztschr. analyt. Chem., **62**, 382 (1923).

the paper be freshly prepared and that the solution containing Sb^{+++} be added as soon as possible, as NH_3 in the air will attack the acid and form the insoluble $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ which does not react with Sb^{+++}.

Note 3. A capillary filter is made by placing a small cotton plug in the tip of a 1 ml. pipette. The liquid is then sucked into the pipette, preferably with a small rubber bulb, the cotton is removed and the liquid in the pipette is ready for use.

Note 4. Sn^{++++} appears at this point and must be reduced as only Sn^{++} reacts with the phosphomolybdate complex. Mg is used instead of Fe because Fe^{++} reacts with the reagent while $MgCl_2$ does not.

The paper is made by saturating filter paper with $H_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$ and then developing over 28% NH_4OH.

Group III:

Boil the centrifugate from group II for several minutes, filter through a micro filter and evaporate to about 0.5 ml. Add 2 drops of 10% NH_4Cl to the solution (Note 1), make the solution strongly alkaline with NH_4OH and boil. Saturate the hot solution with H_2S for 3—4 minutes. Centrifuge and test the centrifugate for complete precipitation. Wash the precipitate by centrifuging first with 1% $(NH_4)_2S$ and then with 1% NH_4NO_3 until the washings are free from Cl^-. Add the washings to the centrifugate, boil until all H_2S is expelled and reserve for the analysis of groups IV—V.

Boil the precipitate with 3—4 drops of 6 N HCl and one drop of 3% H_2O_2 until it is completely dissolved (Note 2). Then add 3—4 drops of distilled H_2O (Note 3).

Add sufficient NH_4OH to one drop of the solution to render this just faintly acid. Place a drop of this mixture on spot paper and add one drop of α-nitroso-β-naphthol. A red stain indicates Co^{++} [16, 17]. If Fe^{+++} is present in the solution, it must be removed by placing 2 drops of 10% Na_2HPO_4 in the center of the test spot. The reagent is then added to this spot, the PO_4^{---} preventing interference by Fe^{+++}.

[16] F. Feigl and Stern, Ztschr. analyt. Chem. **60**, 31 (1921).

[17] Ilinski, B. **17**, 2592 (1884).

Place one drop of the solution in a centrifuge tube, make just ammoniacal and centrifuge. Place a drop of this centrifugate on spot paper and add one drop of 1% dimethylglyoxime[18]. A pale-red to pink stain indicates Ni^{++} (Note 4).

Place one drop of the solution in a small test tube, add one drop of 6 N KOH and one drop of 3% H_2O_2 and boil. Add one drop of 6 N H_2SO_4 to the resulting solution and shake. Place one drop of this solution, which must be acid, on spot paper and add one drop of diphenylcarbazide[19]. A blue to purple coloration indicates Cr^{+++} (Note 5).

Add sufficient 6 N NaOH to make strongly alkaline to 0.5 ml. of the test solution in a centrifuge tube and centrifuge. Transfer most of the centrifugate to a micro test tube and acidify with HCl. To this mixture add one drop of "Aluminon", let the solution stand for 3—4 minutes and then make alkaline by carefully adding 10% $(NH_4)_2CO_3$. A bright-red precipitate indicates Al^{+++} [20].

Place the rest of the centrifugate in a depression on the spot plate, add one drop of 5% $CuSO_4$ and acidify with 6 N $HC_2H_3O_2$. To this add one drop of $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$. A very slowly forming violet precipitate indicates Zn^{++} [21].

Place one drop of the original solution in a small test tube and add approximately 1 ml. of H_2O, 3 drops of 17 N HNO_3 and boil vigorously. To the boiling solution, add a few grains of $NaBiO_3$. A purple solution indicates Mn^{++}.

Notes on Group III.

Note 1. It is not necessary to add the NH_4Cl in a continued analysis.

Note 2. It may be necessary to add a few drops of 12 N HCl.

Note 3. During continued analysis, iron will have been detected in the preliminary tests. If the analysis is being started at group III, or if only group III members are to be detected, preliminary test No. 2 must be carried out.

---

[18] F. Feigl and H. J. Kapulitzas, Mikrochemie 8, 244 (1930).

[19] Cazeneuve, Compt. rend., **131**, 346 (1900).

[20] Hammett and Sottery, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 142 (1925).

[21] W. F. Whitmore and F. Schneider, Mikrochemie 8, 301 (1930).

Note 4. Fe^{++} gives the same reaction but will not be present under the conditions of the analysis.

Note 5. PO_4^{---} gives a somewhat similar reaction, but the color takes longer to develop and is a much fainter blue.

Group IV:

Evaporate the centrifugate from group III on the water bath to 0.1—0.2 ml. (Note 1). Make strongly alkaline with 1 drop of 28% NH_4OH and add 2 drops of 10% $(NH_4)_2CO_3$. Let stand for 2 minutes, centrifuge and test the centrifugate for complete precipitation. Wash the precipitate by centrifuging with two 3-drop portions of distilled H_2O, add the washings to the centrifugate and reserve to test for Mg^{++} and members of group V.

Dissolve the precipitate in the smallest amount possible of 3 N HNO_3 [22], add 2 drops of 50% $NH_4C_2H_3O_2$ and add 10% $(NH_4)_2C_2O_4$ dropwise until the first appearance of a white precipitate. Let stand for 5 minutes, shake and centrifuge. A white precipitate indicates Ca^{++} (Note 2).

Pour off the centrifugate above and add $(NH_4)_2CrO_4$ drop by drop until complete precipitation occurs, making sure that the liquid is acid. Let stand for 1—2 minutes and centrifuge. A light yellow precipitate at this point indicates Ba^{++} (Note 3).

Pour off the centrifugate from the last step and add 6 N NH_4OH until lemon-yellow in color. Then add an equal volume of 95% C_2H_5OH. A yellowish-white precipitate at this point indicates Sr^{++} (Note 4).

Notes on Group IV.

Note 1. When only members of group IV are present, one drop of 10% NH_4Cl must be added to prevent the precipitation of $Mg(OH)_2$.

Note 2. The precipitate obtained here may be examined under the microscope or may be dissolved in 6 N HCl and the Ca^{++} determined either by the flame or spectroscope.

---

[22] N. A. Tananaeff, Kapelniye Metod (Drop Method), 2nd Ed. (1934) Ukrainian Tech. Pub. Co. Kiew, U.S.S.R., p. 57.

Note 3. The $BaCrO_4$ obtained here may be dissolved in 6 N HCl and the Ba^{++} determined by treatment with H_2SO_4 or by the flame or spectroscope.

Note 4. $SrCrO_4$ may be contaminated with small amounts of Ba^{++}, Ca^{++} and NH_4^+ salts. This precipitate may be centrifuged off, dissolved in HCl and tested by flame or spectroscope.

Mg^{++} and Group V:

To the centrifugate from group IV, add 10% $(NH_4)_2HPO_4$ in slight excess, let stand 3—5 minutes and centrifuge. A white precipitate indicates Mg^{++} (Note 1).

Evaporate the centrifugate almost to dryness in a 2 ml. crucible on a water bath. Add 2 drops of 12 N HCl and evaporate to dryness, taking care to avoid spattering. Ignite at dull red heat until all the NH_4Cl has been driven off (Note 2). Take up the residue in 0.5 ml. of boiling H_2O.

In a depression in a white porcelain spot plate, place one drop of the solution and one drop of NaPb $[Co(NO_2)_6]$. An orange-yellow precipitate indicates K^+ in the absence of NH_4^+ [23].

In a centrifuge tube place 2 drops of the solution, add 16 drops of $Zn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_8$ and 18 drops of 95% C_2H_5OH, and let stand. A yellowish-white precipitate or turbidity forming within 15 minutes indicates Na^+ [24] (Note 3).

Treat the remainder of the solution with one drop of 28% NH_4OH and with 0.1 its volume 0.2 N Na_2HPO_4. Add enough 95% C_2H_5OH to give a heavy gelatinous precipitate which remains unchanged on shaking. Heat the solution to boiling. A white precipitate at this point indicates Li^+ [25] (Note 4).

Notes on Mg^{++} and Group V.

Note 1. This precipitate may be centrifuged off, suspended in H_2O and examined under the microscope if deemed necessary.

Note 2. NH_4Cl must be completely volatilized. Hence, great care

[23] Cuttica, Gazz. chim. ital. **53**, 185 (1923).

[24] J. M. Kolthoff, Ztschr. analyt. Chem. **70**, 398 (1927).

[25] Benedict, Amer. Chem. Journ. **32**, 480 (1904).

must be taken in the ignition of the sides and rim of the crucible.

Note 3. This reaction is specific for Na^+. The sensitivity is increased by the addition of 95% C_2H_5OH in sufficient amount to give a concentration of approximately 50%. Li^+, K^+, NH_4^+, Mg^{++} and the alkaline earths only interfere when their concentrations range from 1—5 gs. per liter. During continued analysis, losses due to adsorption of cations and the final dilution, will reduce the concentrations of these substances sufficiently to prevent interference.

Note 4. The precipitate first formed may be due to either Na_2HPO_4, Li_3PO_4 or a mixture of both. Li_3PO_4, however, is insoluble in dilute C_2H_5OH even on boiling, while Na_2HPO_4 dissolves in hot dilute C_2H_5OH. K^+ and NH_4^+ salts do not interfere with this reaction.

Concentrations of Test Substances.

$AgNO_3$ . . 1.6 g. in 100 ml. H_2O.
$Hg_2(NO_3)_2$. 1.5 g. in 100 ml. 0.6 N HNO_3.
$Pb(NO_3)_2$. 1.6 g. in 100 ml. H_2O.
$Hg(NO_3)_2$. 1.7 g. in 100 ml. H_2O.
$Bi(NO_3)_3$. 2.3 g. in 100 ml. 3 N HNO_3.
$Cu(NO_3)_2$. 4.6 g. in 100 ml. H_2O.
$Cd(NO_3)_2$. 2.8 g. in 100 ml. H_2O.
$AsCl_3$ . . . 1.3 g. As_2O_3 in 50 ml. 12 N HCl; add 50 ml. H_2O.
$SbCl_3$ . . . 1.9 g. in 100 ml. 6 N HCl.
$SnCl_2$ . . . 1.6 g. in 100 ml. 6 N HCl; add a little gran. Sn.
$SnCl_4$ . . . 2.2 g. in 100 ml. 6 N HCl.
$Al(NO_3)_3$. 14.0 g. in 100 ml. H_2O.
$CrCl_3$ . . . 3.0 g. in 100 ml. H_2O.
$Fe(NO_3)_3$. 7.2 g. in 100 ml. H_2O.
$FeSO_4$ . . . 5.0 g. in 100 ml. 1 N H_2SO_4; add Fe nails.
$Co(NO_3)_2$. 4.1 g. in 100 ml. H_2O.
$Ni(NO_3)_2$. 4.1 g. in 100 ml. H_2O.
$Mn(NO_3)_2$. 5.2 g. in 100 ml. H_2O.
$Zn(NO_3)_2$. 4.6 g. in 100 ml. H_2O.
$Ba(NO_3)_2$. 2.0 g. in 100 ml. H_2O.
$Sr(NO_3)_2$. 2.4 g. in 100 ml. H_2O.

$Ca(NO_3)_2$. 5.9 g. in 100 ml. H_2O.
$Mg(NO_3)_2$. 10.7 g. in 100 ml. H_2O.
NH_4NO_3 . . 4.5 g. in 100 ml. H_2O.
$LiNO_3$ . . . 10.0 g. in 100 ml. H_2O.
KNO_3 . . . 2.6 g. in 100 ml. H_2O.
$NaNO_3$ . . 3.7 g. in 100 ml. H_2O.

Reagent Concentrations.

Common Reagents:

Acetic Acid (Glacial) 99.5%
Alcohol (Ethyl) . . 95 %
Ammonium Hydroxide 28 % Sp. Gr. 0.90 14.8 N
Hydrochloric Acid . Sp. Gr. 1.20 12 N
Nitric Acid . . . . Sp. Gr. 1.42 15.7 N
Potassium Hydroxide 33.6 g. made up to 100 ml. with H_2O. (6 N)
Sodium Hydroxide . 50% Sp. Gr. 1.42 18 N
Sulfuric Acid . . . Sp. Gr. 1.84 36 N

Special Reagents:

Preliminary:

NH_4SCN . . . . . 10 g. in 100 ml. H_2O.
$K_4Fe(CN)_6$ . . . . 10 g. in 100 ml. H_2O.
$K_3Fe(CN)_6$ . . . . 10 g. in 100 ml. H_2O.

Group I:

KCN . . . . . 5 g. in 100 ml. H_2O.
p-Dimethylamino-
benzalrhodanine . 0.03 g. in 100 g. acetone.
$SnCl_2$ . . . . . 1.6 g. in 100 ml. 6 N HCl.
Aniline.

Group II: Bromine Water

NH_4Cl . . . . . 10 g. in 100 ml. H_2O
NH_4Cl . . . . . 1 g. in 100 ml. H_2O.
NH_4NO_3 . . . . . 1 g. in 100 ml. H_2O.
H_2O_2 . . . . . 3%.
$Pb(C_2H_3O_2)_2$ . . . 5 g. in 100 ml. H_2O.

Na_2SnO_2 . . . . . 2 drops of $SnCl_2$ are treated dropwise with 3 N NaOH until the precipitate first formed just redissolves. This reagent must be made fresh each time it is used.

$NH_4C_2H_3O_2$ . . . . 50 g. dissolved in 50 g. H_2O.

Carminic Acid Paper . Cf. Note 2, Group II, part A.

Hydrorubeanic Acid . 1 g. in 100 ml. 95% C_2H_5OH.

KI . . . . . Saturated H_2O solution.

1-(2-Quinolyl)-4-Allyl-thiosemicarbazide . 0.05 g. in 100 ml. 50% C_2H_5OH.

Aluminum Powder.

$HgCl_2$ . . . . . 2 g. in 100 ml. H_2O.

$H_3PO_4 . 12\,MoO_3$ . . 5 g. in 100 ml. H_2O.

Group III: NH_4HS (Light).

α-Nitroso-β-Naphthol 1 g. in 100 ml. 50% $HC_2H_3O_2$.

Na_2HPO_4 . . . . . 10 g. in 100 ml. H_2O.

Dimethylglyoxime . . 1 g. in 100 ml. 95% C_2H_5OH.

Diphenylcarbazide . . 1 g. in 100 ml. 95% C_2H_5OH.

"Aluminon" . . . . 0.5 g. aurintricarboxylic acid dissolved in 100 ml. 10% $NH_4C_2H_3O_2$.

$(NH_4)_2CO_3$ . . . . 25 g. in 100 ml. 6 N NH_4OH.

$CuSO_4$ . . . . . 5 g. in 100 ml. H_2O.

$(NH_4)_2Hg(SCN)_4$ . . 8 g. $HgCl_2$, 9 g. NH_4SCN in 100 ml. H_2O.

$NaBiO_3$

Group IV:

$(NH_4)_2C_2O_4$ . . . . 10 g. in 100 ml. H_2O.

$(NH_4)_2CrO_4$ . . . . 10 g. in 100 ml. H_2O.

Mg^{++} and Group V:

$(NH_4)_2HPO_4$ . . . 10 g. in 100 ml. H_2O.

$NaPbCo(NO_2)_6$ . . 22 g. $NaNO_2$, 3 g. $Co(NO_3)_2$, 5 g. $Pb(NO_3)_2$ made up in 80 ml. H_2O and 5 ml. glacial $HC_2H_3O_2$ added. Let stand 24 hours before using. Reagent will keep for 6—8 weeks.

$Zn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_8$. 10 g. $UO_2(C_2H_3O_2)_2$, 6 g. 30% $HC_2H_3O_2$ mixed and made up to 50 ml. with H_2O.
30 g. $Zn(C_2H_3O_2)_2$, 3 g. 30% $HC_2H_3O_2$ mixed and made up to 50 ml. with H_2O. Solutions are mixed while hot and filtered after 24 hours.

Na_2HPO_4 . . . . . 2.4 g. in 100 ml. H_2O (O . 2 N).

Standard References Consulted.

Behrens and Kley, Mikrochemische Analyse, Leipzig (1921).

Benedetti-Pichler and Spikes, Introduction to the Microtechnique of Inorganic Qualitative Chemical Analysis, Microchemical Service, Douglaston, N. Y. (1935).

Emich-(Schneider), Microchemical Laboratory Manual, Wiley, New York, N. Y. (1932).

Engelder, Mimeographed Notes, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa. (1932).

Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Akad. Verlagsges., Leipzig (1931).

Gutzeit, Helv. Chim. Acta **12**, 713; 829 (1929).

Pregl (Fyleman), Quantitative Organic Microanalysis, Blakiston, Philadelphia, Pa. (1930).

Spoerri, Mimeographed Notes, Polytechnic Inst., Brooklyn, N. Y.

Tananaeff, The Drop Method of Qualitative Chemical Analysis, Ukrainian Tech. Pub. Co., Kiew, U.S.S.R., 1st Ed. (1933); 2nd Ed. (1934).

Tougarinoff, Les réactions organiques dans l'analyse qualitative minérale, Louvain (1930).

van Nieuwenburg and Dulfer, A Short Manual of Systematical Qualitative Analysis, Centen, Amsterdam (1933).

Elektroanalyse mit kleinen Substanzmengen.

Von

Fr. Hernler und R. Pfeningberger.

(1. Mitteilung.)

Aus dem chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 17. August 1936.)

Die bekannten Vorteile, welche die quantitative Abscheidung von Elementen mit Hilfe des elektrischen Stromes bietet, mußten sich beim Arbeiten mit kleinen Substanzmengen unter Umständen noch wesentlich günstiger auswirken als dies bei größeren der Fall war, da eine ganze Reihe von Arbeiten, wie die Durchführung der Fällung, das Filtrieren des Niederschlages, seine Überführung in die Wägungsform usw. ausgeschaltet und die damit verbundenen Fehlerquellen vermieden werden konnten. Nachteilig ist bei der elektrolytischen Abscheidung der Umstand, daß die einzelnen Metalle, mit ganz wenigen Ausnahmen, als solche und nicht in Form besonders geeigneter Verbindungen zur Wägung kommen. Die glänzenden Erfahrungen auf dem Gebiete der Makro-Elektroanalyse ließen jedoch die Annahme zu, daß dieser Nachteil den angeführten Vorteilen ganz erheblich nachsteht und so scheint es auch begreiflich, daß bereits im Jahre 1917 F. Pregl in der ersten Auflage seines Buches „Die quantitative organische Mikroanalyse", einen Abschnitt: Die quantitative Mikro-Elektroanalyse, aufnahm, obwohl diese Methode in erster Linie als eine anorganisch analytische Bestimmungsmethode bezeichnet werden müßte. Die ersten Mikro-Elektroanalysen sind zwar wesentlich älteren Datums, doch kam ihnen schon aus dem Grunde keine große Bedeutung zu, weil vor den Arbeiten Pregls meist die Nernst-Waage benützt wurde, deren Handhabung immerhin mit einigen Schwierigkeiten verbunden war und deren Anwendungsbereich, wenigstens was die Belastung an-

langt, nicht annähernd so umfassend war, wie dies bei der heute gebräuchlichen „Mikrochemischen Waage" der Fall ist. Auch in der Folgezeit wurden mikro-elektrolytische Bestimmungen von verschiedenen Elementen und ihre Trennung ausgeführt; diese erstreckten sich aber mehr oder weniger auf die Behandlung von besonderen Fällen und nicht auf eine planmäßige Durcharbeitung der Bestimmung der einzelnen Elemente, wie dies wohl vom Standpunkte des Mikroanalytikers wünschenswert erscheinen würde. Wir haben es uns daher zur Aufgabe gemacht, die elektrolytische Abscheidung der einzelnen Elemente unter den verschiedensten Bedingungen durchzuarbeiten, die Leistungsfähigkeit der einzelnen Methoden und auch ihre Brauchbarkeit zur quantitativen Trennung der einzelnen Elemente festzustellen. Es ist selbstverständlich, daß in den Rahmen dieser Untersuchungen auch bereits ausgearbeitete, uns wichtig scheinende Methoden einbezogen und einer eingehenden Prüfung, vor allem im Hinblick auf die von uns verwendeten Apparaturen unterworfen werden mußten. Bei dem großen Umfange dieses Arbeitsgebietes stellt diese erste Mitteilung den Beginn einer Reihe von Arbeiten dar, die fallweise in Gruppen zusammengefaßt in dieser Zeitschrift erscheinen sollen.

Bei unseren Arbeiten verwendeten wir ursprünglich den von F. Pregl angegebenen Apparat[1], an dem wir aber bald einige Änderungen anbringen mußten. So wurde zunächst eine kleinere Netzelektrode von 10 mm Durchmesser und 12 mm Höhe mit einem Platindraht von 50 mm Länge als Stiel verwendet, deren Gewicht ungefähr 1 g betrug. Als Anode benützen wir einen Platindraht, der an einem Ende zu einer 11 mm langen und 3 mm weiten Spirale zusammengedreht war. Ferner wurde, um eine Verunreinigung der Elektrodenenden durch Quecksilber zu vermeiden, beziehungsweise das notwendige Ausglühen der Enden hintanzuhalten, ein Elektrodenhalter verwendet, der im wesentlichen aus zwei Klemmen besteht, welche durch Glasstäbe mit einer kleinen Stativmuffe verbunden sind; diese ist so gebaut, daß sie ein seitliches Ausschwenken der beiden Klemmen ermöglicht. Damit kann man die Elektroden sowohl nach der Seite als auch in der Höhe ohne

[1] F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 1. Aufl. (1917), S. 144; 4. Aufl. (H. Roth) (1935), S. 173.

Stromunterbrechung verschieben und auf diese Weise das Auswaschen derselben nach beendeter Elektrolyse unter Stromschluß vornehmen, was insbesondere beim Arbeiten mit Substanzmengen unter 0,1 mg notwendig ist. Die Form und die Maße dieses Halters sind aus der Abb. 1 näher ersichtlich, wozu noch zu erwähnen wäre, daß die einander zugekehrten Flächen der beiden Klemmen, um durch eine Berührung Kurzschluß zu vermeiden, mit einer iso-

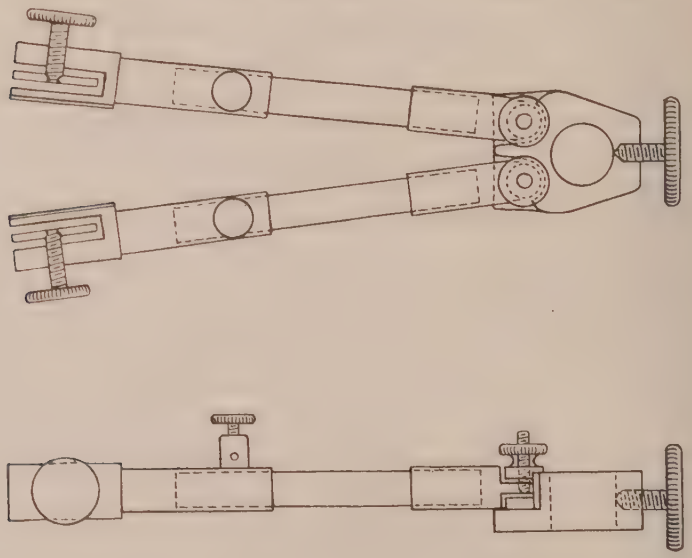


Abb. 1. Elektrodenhalter (natürl. Größe).

lierenden Schicht versehen sind. Als Elektrolysiergefäß dient eine entsprechend kleine Proberöhre aus Geräteglas von 12 mm Durchmesser und etwa 40 mm Höhe. Sie wird von einer kleinen, federnden Klammer gehalten, die ebenfalls am Stativ mit einer kleinen Muffe befesigt ist und die ein Bewegen nach allen Seiten gestattet. Das Stativ selbst mit dem Mikrobrenner wurde unverändert beibehalten.

Eine anläßlich der Bleielektrolysen zusammengestellte Apparatur, welche sich aber auch für die Kupferbestimmungen aus ammoniakalischer Lösung gut bewährt hat, ermöglicht das vollständige und gleichmäßige Auswaschen der Elektroden ohne Stromunter-

brechung. Die Auswaschvorrichtung (Abb. 2) besteht im wesentlichen aus drei Teilen: einer Bürette B, aus welcher die Waschflüssigkeit zuläuft, einem Trichter T mit angeschmolzenem Glas-

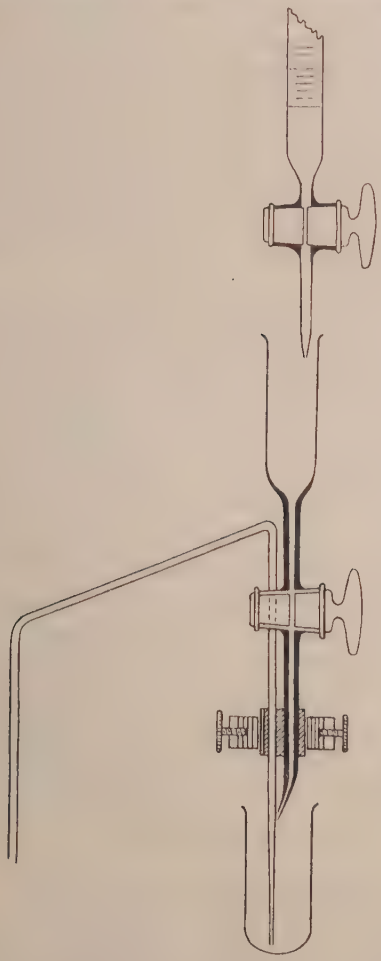


Abb. 2. Auswaschvorrichtung ($^1/_2$ natürl. Größe).

hahn, der im unteren Teile zu einem Kapillare ausgezogen ist und einem Kapillarheber H. Trichter und Heber sind durch die Bohrung eines Korkes geführt, der an der Innenseite einer Klemme

des Elektrodenhalters befestigt ist. Der kapillare Fortsatz des Trichters ist so gebogen, daß seine Öffnung an der Wandung des Hebers anliegt und damit ein gleichmäßiges Ablaufen der Flüssigkeit gewährleistet ist. Das Ende des Hebers reicht bis auf den Boden des Elektrolysiergefäßes, während sein anderes Ende mit einem Quetschhahn abzusperren ist, um ihn stets mit Flüssigkeit gefüllt halten zu können. Die Auslauföffnung des Trichters und die Öffnung des Hebers haben eine möglichst gleiche lichte Weite von ungefähr 0,5—0,8 mm. Diese Einrichtung gestattet ein gleichmäßiges Zufließen von beliebigen Mengen Waschflüssigkeit und ein gleichzeitiges Abhebern derselben von der tiefsten Stelle des Elektrolysiergefäßes.

Die Wägung der Eelktroden erfolgte auf einer „Mikrochemischen Waage" von KUHLMANN, deren Empfindlichkeit zwischen 98 und 102 lag und deren etwaige Nullpunktsschwankungen bei jeder Bestimmung überprüft und berücksichtigt wurden. Das Wägezimmer war elektrisch mit Hilfe eines Thermoregulators gleichbleibend auf 23° C geheizt, so daß die Temperaturschwankungen auch längere Zeit hindurch nicht wesentlich mehr als $\pm$ 1° C betrugen. Die Wägegenauigkeit mit der KUHLMANN-Waage wurde auf Grund langjähriger Erfahrungen mit mindestens 5 γ, bezogen auf den Reiter als Normalgewicht, angenommen. Diese Genauigkeit ließ sich bei den ausgeführten Elektrolysen wohl mit Sicherheit wiedergeben, da ja die Wägungen nur mit Hilfe des Reiters vorgenommen werden brauchen. Die endgültigen Ablesungen an der Waage wurden stets erst nach eingetretener Gewichtskonstanz der Elektroden vorgenommen, was im Durchschnitt nach ungefähr 10 Minuten der Fall war. Dabei ließen wir die Elektroden in der Waage hängend die Temperatur des Raumes annehmen.

Kupferbestimmungen.

Über die mikro-elektrolytische Bestimmung des Kupfers sind bereits eine Reihe von Arbeiten erschienen, von denen in erster Linie die von F. PREGL[2] anzuführen ist, der im Verein mit H. PODA den Kupfergehalt in Gemüsekonserven auf diesem Wege ermittelte. Von ihm wurde der schon oben erwähnte und in der Folgezeit von

[2] l. c.

einer Reihe von Forschern verwendete Elektrolysierapparat angegeben. PREGL schied dabei das Kupfer aus schwefelsaurer Lösung ab und die erhaltenen Ergebnisse ließen nichts zu wünschen übrig. Was die untere Grenze der Leistungsfähigkeit der PREGL'schen Methode anbelangt, wurde seinerzeit von einem von uns [3], anläßlich einer Untersuchung über Hämocyanine, die überraschende Feststellung gemacht, daß die Abscheidung von Kupfermengen unter einem Milligramm, und zwar bis herab zu 0,1 mg, zufriedenstellender ausfallen als dies bei größeren der Fall ist. Wie im nachstehenden weiter gezeigt wird, ist es ohne weiters möglich, mit der Metallmenge noch wesentlich weiter herabzugehen und es können Kupfermengen bis zu 50 γ noch mit zufriedenstellender Genauigkeit ermittelt werden. Dabei sind allerdings die oben bereits angegebenen Änderungen der Apparatur und die Verwendung der kleinen Elektroden notwendig, da selbstverständlich beim Arbeiten mit so geringen Substanzmengen jeder Fehler weitestgehend ausgeschaltet werden muß. Um die Genauigkeit noch zu erhöhen, wurden auch die ursprünglich von PREGL an den Elektroden angebrachten Glaskügelchen weggelassen, da dadurch eine bessere Gewichtskonstanz der Kathode erreicht werden konnte.

Eine elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus salpetersaurer Lösung beschreibt A. A. BENEDETTI-PICHLER [4], der mit Hilfe des PREGL-Apparates den Kupfergehalt in Legierungen bestimmt, wobei er den Kunstgriff anwendet, „das Versprühen infolge der Gasentwicklung an den Elektroden" durch Zusatz von einem Tropfen Alkohol zu verhindern.

Ebenfalls aus salpetersaurer Lösung bringen R. LUKAS und F. GRASSNER [5] das Kupfer zur Abscheidung und weisen es mit der Trippelnitritreaktion qualitativ nach.

Aus schwefelsaurer und auch salpetersaurer Lösung haben H. RIESENFELD und F. MÖLLER [6] eine Abscheidungsmethode angegeben, die trotz Bewegung der Kathode durch die Länge der Elektrolysendauer bemerkenswert erscheint.

Unsere Untersuchungen über die elektrolytische Bestimmung des

[3] E. PHILIPPI und F. HERNLER, Mikrochemie, EMICH-Festschrift, 241 (1930).
[4] Ztschr. analyt. Chem. **62**, 321 (1923).
[5] Mikrochemie, EMICH-Festschrift, 197 (1930).
[6] Ztschr. Elektrochemie **21** 137 (1915).

Kupfers erstrecken sich auf die Abscheidung dieses Elementes aus schwefelsaurer, salpetersaurer, zyankalischer und ammoniakalischer Lösung. Hiezu verwendeten wir eine Kupfersulfatlösung, welche im Kubikzentimeter 200 γ Kupfer enthielt und die durch entsprechendes Verdünnen einer Kupfersulfatlösung hergestellt wurde, deren Gehalt durch wiederholte Makrobestimmungen ermittelt und außerdem auch noch der Gehalt der verdünnten Testlösung durch wiederholte Mikrobestimmungen überprüft worden war. Das Abmessen der einzelnen Proben geschah mit amtlich geeichten Pipetten von geeignetem Fassungsvermögen, die in $^1/_{100}$ ccm geteilt waren, so daß noch $^1/_{1000}$ ccm geschätzt werden konnte. Natürlich wurden alle möglichen und notwendigen Vorsichtsmaßregeln eingehalten, um eine möglichst genaue Messung zu erreichen. Als destilliertes Wasser wurde stets solches verwendet, das in einer eigenen Apparatur mit Silberkühler zweimal destilliert wurde. Das Waschen und Trocknen der Elektroden geschah nach den Angaben von PREGL zunächst durch Waschen mit Wasser und darauffolgendem Eintauchen in Alkohol und Äther, welche ebenfalls durch wiederholte Destillation gereinigt worden waren und nach wenigen Bestimmungen erneuert wurden, während das Trocknen durch die warmen Flammengase eines Bunsenbrenners erfolgte. Außerdem wurden die Elektroden nie mit den bloßen Fingern, sondern stets mit entfetteten Rehlederhandschuhen oder mit der Platinspitzenpinzette angefaßt.

Die Reinigung der Elektroden wurde nach jeder Bestimmung vorgenommen und zwar durch Einstellen in konzentrierte Salpetersäure und Waschen und Trocknen in der bereits oben angegebenen Weise. Die Gewichtskonstanz der Elektroden wurde im Mittel zu 2 γ gefunden.

a) Aus schwefelsaurer Lösung.

Die Ausführung der Bestimmungen geschah nach den Angaben von PREGL. Was die Säurekonzentration betrifft, so ist sie innerhalb weitgehendster Grenzen zulässig (vergl. auch W. BÖTTGER, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, 1936, Bd. II, S. 153), so daß man von einem genauen Abmessen der Schwefelsäure absehen kann; bei unseren Bestimmungen wurde das Ansäuern je nach der Flüssigkeitsmenge mit 1—2 Tropfen konzen-

trierter Schwefelsäure vorgenommen. Nach Einschalten des Stromes wurde bis fast zum Sieden erhitzt und mit einer Spannung von 2—2,2 Volt elektrolysiert. Das Erhitzen bis zum Kochen hat sich als nicht zweckmäßig erwiesen. (Vergl. auch W. BÖTTGER, l. c., S. 151 und A. FRIEDRICH, „Die Praxis der quant. organ. Mikroanalyse", 1933, S. 129.) Die Elektrolysendauer beträgt bei Einwaagen über 0,5 mg 15—20 Minuten, bei Kupfermengen unter 0,5 mg 5—10 Minuten. Während der letzten Minuten vor dem Abschalten der Elektrolyse wurde durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

mg Einw.	conc. H_2SO_4	Zeit Min.	Volt	Ausw. mg	Fehler Gamma
1	1 ccm	30	2	1,000	0
1	1 ccm	30	2	1,000	0
1	1 ccm	12	2	0,996	— 4
1	1 ccm	12	2	1,000	0
0,4	2 Tr.	9	2	0,396	— 4
0,2	1 Tr.	7	2	0,204	+ 4
0,2	1 Tr.	10	2	0,205	+ 5
0,2	1 Tr.	8	2	0,197	— 3
0,2	1 Tr.	7	2	0,199	— 1
0,1	1 Tr.	7	2	0,105	+ 5
0,1	1 Tr.	5	2	0,096	— 4
0,1	1 Tr.	5	2,3	0,098	— 2
0,1	1 Tr.	4	2,2	0,087	—13
0,08	1 Tr.	5	2,3	0,073	— 7
0,08	1 Tr.	5	2,3	0,083	+ 3
0,08	1 Tr.	5	2,3	0,078	— 2
0,08	1 Tr.	5	2,3	0,077	— 3
0,06	1 Tr.	5	2,2	0,050	—10
0,06	1 Tr.	5	2,2	0,051	— 9
0,06	1 Tr.	5	2,2	0,052	— 8
0,05	1 Tr.	6	2,3	0,034	—16
0,05	1 Tr.	5	2,3	0,043	— 7
0,05	1 Tr.	7	2,3	0,039	—11
0,05	1 Tr.	5	2,2	0,057	+ 7
0,05	1 Tr.	5	2,3	0,039	—11
0,05	1 Tr.	5	2,2	0,049	— 1

Daraus ist zu ersehen, daß bis zu Kupfermengen von 80 γ die Ergebnisse recht befriedigend sind, während bei weiterer Vermin-

derung der Einwaage sich der Fehler vergrößert, so daß praktisch wohl als unterste Grenze beim Arbeiten unter den angegebenen Bedingungen und Verwendung einer mikrochemischen Waage (von KUHLMANN) 50 γ Kupfer angesehen werden müssen. Der negative Fehler bei der Elektrolyse von 0,1 mg Cu (Nr. 13) ist wohl durch die kurze Elektrolysendauer zu erklären, mit der aber absichtlich so weit heruntergegangen wurde, um eben die unterste Grenze der erforderlichen Abscheidungszeit festzulegen.

b) Kupferbestimmung aus salpetersaurer Lösung.

Diese Bestimmungen wurden in der gleichen Elektrolysenapparatur wie oben angegeben ausgeführt; dabei wurde eine Salpetersäurekonzentration von ungefähr 1 Vol.% als die zweckmäßigste gefunden und mit einer Spannung von 3—3,2 Volt gearbeitet. Vor Beginn der Elektrolyse wurden zwei Tropfen Alkohol zugesetzt, um einen Verlust von Elektrolyt durch Versprühen zu vermeiden[7]. Zur Hintanhaltung einer Nitritbildung wurde während der Elektrolyse nicht erwärmt, dafür aber die Elektrolysendauer gegenüber dem Arbeiten in schwefelsaurer Lösung auf rund 15—20 Minuten bei Mengen unter 0,5 mg ausgedehnt. Zu hohe Salpetersäurekonzentration ist wegen der großen Löslichkeit des Kupfers zu vermeiden.

mg Einw.	conc. H_2SO_4	Zeit Min.	Volt	Ausw. mg	Fehler Gamma
0,4	4 Tr.	30	3,2	0,402	+ 2
0,2	3 Tr.	20	3,1	0,172	— 28
0,2	3 Tr.	20	3,2	0,200	0
0,2	3 Tr.	20	3,2	0,202	+ 2
0,1	1 Tr.	15	3	0,109	+ 9
0,1	1 Tr.	15	3	0,106	+ 6
0,06	1 Tr.	20	3	0,069	+ 9
0,06	1 Tr.	20	3	0,071	+ 11
0,06	1 Tr.	20	3	0,066	+ 6

Wie aus den gefundenen Analysenzahlen zu ersehen ist, sind die Werte durchwegs etwas zu hoch, was wohl in einer Platinwanderung[8] seinen Grund haben dürfte. Eine Erklärung für den gro-

[7] A. A. BENEDETTI-PICHLER, l. c.

[8] F. L. HAHN, Ztschr. analyt. Chem. **57**, 331 (1918).

ßen negativen Fehler der zweiten Analyse konnte nicht gefunden werden. Bei Einwaagen unter 50 γ waren die Ergebnisse weniger zufriedenstellend, so daß diese Menge wohl wieder als die praktische untere Grenze für die Bestimmung des Kupfers aus salpetersaurer Lösung unter den angegebenen Arbeitsbedingungen angesehen werden muß.

c) Kupferbestimmung aus zyankalischer Lösung.

Die Bestimmung nach dieser in der Makroanalyse[9] vielfach verwendeten Methode wurde noch in der Original-PREGL-Apparatur mit den großen Elektroden ausgeführt und dabei sofort sehr befriedigende Ergebnisse erzielt. Die Arbeitsweise war folgende: zur abgemessenen Kupfersulfatlösung wurde soviel einer 3%igen KCN-Lösung zugegeben, daß der entstandene Niederschlag eben wieder in Lösung ging, also nur wenig freies KCN vorhanden war. Als Leitsalz wurden jeweils 10 Tropfen einer normalen $(NH_4)_2SO_4$-Lösung zugesetzt; das Erwärmen geschah ganz schwach, um dadurch eben noch ein Bewegen des Elektrolyten hervorzurufen. Die Behandlung der Elektroden war die gleiche wie bei den vorhergehenden Bestimmungen und es wurde auch bei diesen Bestimmungen stets vor Beendigung der Elektrolyse durch Einstellen des Elektrolysiergefäßes in kaltes Wasser gekühlt. Wie die Analysenzahlen aus der nachstehenden kleinen Tabelle ersehen lassen, sind die Werte trotz Verwendung der großen PREGL-Elektroden sehr zufriedenstellend.

mg Einw.	Tr. 3% KCN lsg.	Volt	Zeit Min.	mg Ausw.	Fehler Gamma
0,2	4	4	10	0,199	— 1
0,1	2	4	10	0,097	— 3
0,05	2	4	10	0,046	— 4

d) Kupferbestimmungen aus ammoniakalischer Lösung.

Auf die Vorteile, die die Kupferbestimmung aus ammoniakalischer Lösung bietet, weist schon A. OKÁČ[10] hin, der auch eine Methode der mikro-elektrolytischen Kupferbestimmung aus ammoniakalischer Lösung unter Bewegen des Elektrolyten durch Ein-

[9] A. CLASSEN, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 6. Aufl., S. 109.
[10] Ztschr. analyt. Chem. 88, 108 (1932).

leiten von CO_2 und H_2 angegeben hat. Wir stellten zunächst in der Original-Pregl-Apparatur eine Reihe von Versuchen an, aus einer ammoniakalischen $CuSO_4$-Lösung unter Zusatz von $(NH_4)_2CO_3$ in der Wärme das Kupfer quantitativ zur Abscheidung zu bringen, welche Versuche aber durchwegs mißlangen. Die große Löslichkeit des niedergeschlagenen Kupfers im ammoniakalischen Elektrat wurde durch einen Versuch geprüft, wobei ein 70 γ schwerer Niederschlag in 15 Sekunden vollständig von der Kathode abgelöst wurde. Es war also eine Änderung der Apparatur, wie sie etwa von Okáč vorgenommen wurde, erforderlich, der nach beendeter Elektrolyse durch das Gaseinleitungsrohr Waschflüssigkeit zufließen läßt. Wir versuchten die Auswaschvorrichtung, welche sich bei den später zu veröffentlichenden Bleibestimmungen bewährt hatte, auch auf diese Art der Kupferbestimmungen anzuwenden und erzielten damit die erhofften guten Ergebnisse. Die genaue Beschreibung dieser Auswaschvorrichtung wurde bereits oben gegeben.

Die Arbeitsweise war folgende: Dem einpipettierten Elektrolyten wurden 0,5 ccm konz. NH_3 und 10 Tropfen einer normalen $(NH_4)_2CO_3$-Lösung zugesetzt und in der Hitze bei 2 Volt während 10 Minuten elektrolysiert. Nach dieser Zeit wurde ohne Stromunterbrechung solange mit kaltem Wasser durchgewaschen, bis das Ampèremeter keinen Ausschlag mehr anzeigte, worauf die Elektroden herausgenommen, in bekannter Weise gewaschen, getrocknet und zur Wägung gebracht wurden. Der Vorteil dieser Auswaschvorrichtung zeigte sich sofort darin, daß bei ihrer Anwendung kein abgeschiedenes Kupfer mehr in Lösung ging und die gefundenen Werte mit den angewandten Kupfermengen sehr gut übereinstimmten.

mg Einw.	Volt	Zeit Min.	mg Ausw.	Fehler Gamma
0,3	2	10	0,302	+2
0,1	2	10	0,103	+3
0,08	2	10	0,082	+2
0,05	2	10	0,053	+3

Wie die Zahlen ersehen lassen, sind auch bei der Abscheidung des Kupfers aus ammoniakalischer Lösung bei Anwendung der an-

gegebenen Waschvorrichtung bis herunter zu 50 γ sehr gute Ergebnisse erzielt worden.

Zusammenfassend kann über die quantitative Bestimmung des Kupfers durch Elektrolyse gesagt werden, daß beim Arbeiten, sowohl in schwefelsaurer wie salpetersaurer, zyankalischer und ammoniakalischer Lösung bei Einhaltung der oben gegebenen Maßnahmen recht befriedigende Werte erhalten werden können. Was die Konzentration der Schwefelsäure, bzw. Salpetersäure anlangt, so ist dieselbe innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen für die Analysenergebnisse belanglos; immerhin wird es aber vorzuziehen sein, nicht zu große Mengen freier Säure anzuwenden, insbesonders bei der Bestimmung von Kupfermengen unter 1 mg. Eine Menge von 1—2 Tropfen konz. Säure hat sich bei einem Gesamtvolumen des Elektrolyten von ungefähr 2 ccm als ausreichend erwiesen. Hingegen ist ein größerer Überschuß von freiem KCN und von freiem NH_3 für die quantitative Abscheidung des Kupfers insoferne von Nachteil, als nur bei Anwendung einer geeigneten Waschvorrichtung ein teilweises Wiederauflösen bereits abgeschiedenen Metalls verhindert werden kann.

Während im allgemeinen die Abscheidung des Kupfers aus heißen Lösungen zweckmäßig ist, erweist sich bei der Abscheidung dieses Metalls aus salpetersaurer Lösung das Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur als notwendig, da andernfalls eine störende Nitritbildung auftritt.

Beim Arbeiten in schwefelsaurer und in ammoniakalischer Lösung wurde eine Spannung von 2—2,2 Volt nicht überschritten, während in salpetersaurer Lösung mit einer Spannung von 3 bis 3,2 Volt gearbeitet wurde und in zyankalischer Lösung die Abscheidung mit 4 Volt erfolgte.

Die kleinsten Mengen Kupfer, welche auf diese Weise noch bestimmt werden können, sind mit ungefähr 50 γ anzugeben.

Goldbestimmungen.

Die quantitative Bestimmung von kleinen Mengen Gold auf elektroanalytischem Wege wurde bereits von K. Fuchs[11] aus zyankalischer Lösung in der Pregl-Apparatur vorgenommen. Die

[11] Mikrochemie **1**, 86 (1923).

Nachprüfung dieser Methode mit unserer kleinen Analysenapparatur gab ganz ausgezeichnete Werte, und zwar bis zu Goldmengen von 20 *γ*.

Die Goldlösung wurde durch Auflösen einer gewogenen Menge Feingold nach der Vorschrift von A. VERDINO [12] hergestellt und enthielt im ccm 0.440 mg, bzw. 0.200 mg Gold.

Die Abscheidung wurde in der Siedehitze mit 3,5 Volt, bei einer Elektrolysendauer von 8—15 Minuten, vorgenommen, wobei das Auswaschen mit der bereits oben beschriebenen Vorrichtung durchgeführt wurde.

Die erhaltenen Werte sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

mg Einw.	Volt	Zeit Min.	mg Ausw.	Fehler Gamma
0.440	3,5	10	0,440	0
0,440	3,5	10	0,438	—2
0,100	3,5	10	0,096	—4
0,05	3,5	8	0,046	—4
0,02	3,5	15	0,019	—1
0,04	3,5	15	0,039	—1

Die Reinigung der Kathode wurde vor jeder Bestimmung vorgenommen, wobei der Goldbeschlag nach F. M. PERKIN und W. C. PREEBLE [13] mit einer mit H_2O_2 versetzten KCN-Lösung entfernt wurde.

Über die Abscheidung dieses Elementes aus anderen Lösungsmitteln soll später berichtet werden.

Quecksilberbestimmungen.

Außer den bekannten Bestimmungen von kleinsten Mengen Quecksilber durch A. STOCK [14] wurde eine mikroelektrolytische Bestimmung dieses Elementes von A. OKÁČ [15] angegeben, der das Quecksilber in der von ihm beschriebenen Apparatur aus ammoniakhaltiger Lösung unter Durchmischen des Elektrolyten durch Ein-

[12] Mikrochemie **6**, 6 (1928).

[13] Elektrochemische Ztschr. 10, 292 (1904): Electrochemist and Metallurgist **3**, 490 (1904).

[14] Angew. Chem. **44**, 203 (1931).

[15] Ztschr. analyt. Chem. **89**, 106 (1932).

blasen von CO_2 direkt auf der PREGL-Platinnetzkathode niederschlägt. A. VERDINO[16] hat dann eine Bestimmung von Quecksilber in organischen Substanzen angegeben, wobei dieses Metall aus salpetersaurer Lösung auf einer vergoldeten PREGL'schen Platinnetzkathode niedergeschlagen wurde.

Bei der Nachprüfung der Bestimmungen von Quecksilber aus salpetersaurer Lösung wurden zunächst stets wesentlich zu tiefe Werte gefunden, was schließlich auf eine unvollständige Fällung des Quecksilbers zurückgeführt werden konnte. Durch Verlängerung der Elektrolysendauer[17] von 10 Minuten auf 40 Minuten bis zu einer Stunde war es dann möglich, günstige Analysenwerte zu erhalten. Dabei wurde auch die Beobachtung gemacht, daß das Trocknen in den heißen Flammengasen des Bunsenbrenners auch dann, wenn die Elektrode sehr hoch darübergehalten wurde, stets Verluste eintraten; A. VERDINO trocknet die ätherfeuchte Elektrode durch Schwenken an der Luft. Außerdem hat es sich auch gezeigt, daß besonders beim Arbeiten mit größeren Mengen Quecksilber, z. B. über 0,2 mg, das Waschen mit Alkohol nachteilig ist. Wiederholt angestellte Versuche haben gezeigt, daß die Behandlung der Elektrode mit Alkohol bei diesen Quecksilbermengen zu Verlusten führt, anscheinend bedingt durch ein Abschwimmen von Hg[18], wenn ein solches auch nicht direkt beobachtet werden konnte. Erst unterhalb dieser Quecksilbermengen, also von etwa 0,1 mg abwärts, war eine schädliche Beeinflussung des Gewichtes durch Waschen mit Alkohol nicht mehr festzustellen. Das Waschen mit Äther hat sich aber bei allen Versuchen als nachteilig erwiesen. Es wurde daher das Trocknen der Kathode in der Weise vorgenommen, daß sie wasserfeucht in einen mit H_2SO_4 beschickten Exsikkator gebracht wurde, in welchen auch, um ein Abdunsten des Quecksilbers weitgehendst zu verhindern, ein Schälchen mit reinem Hg gestellt worden war (vgl. auch V. BORELLI[19] und A. OKÁČ[20]).

Im Exsikkator wurden die Elektroden bis zum Eintritt der Gewichtskonstanz belassen, was oft bis zu 2 Stunden erforderte. Beim

[16] Mikrochemie **6**, 5 (1928).
[17] F. PATAT, Ztschr. analyt. Chem. **94**, 134 (1933).
[18] A. CLASSEN, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 6. Aufl., S. 142.
[19] Gazz. chim. ital. **37**, I, 425 (1907).
[20] Ztschr. analyt. Chem. **89**, 109 (1932).

Arbeiten mit Substanzmengen unter 0,1 mg Hg konnte das Waschen mit Alkohol vorgenommen werden, wobei dann das Trocknen im Exsikkator schon nach 10 Minuten zur Gewichtskonstanz führte. Es erwies sich als zweckmäßig, die Wägung selbst möglichst rasch durchzuführen, um einem Verlust an Quecksilber durch Abdunsten vorzubeugen.

Die Quecksilbernitratlösung wurde durch Auflösen von 1,01649 g selbst gereinigtem Quecksilber in 2 ccm konz. HNO_3 und Verdünnen mit Wasser auf einen Liter hergestellt; die Lösung enthielt im Kubikzentimeter 1,0165 mg Hg. Für die Versuche mit kleineren Mengen wurde durch entsprechendes Verdünnen eine Lösung mit einem Gehalt von 0,200 mg Hg im Kubikzentimeter hergestellt.

Gearbeitet wurde mit der oben beschriebenen kleinen Platinnetzelektrode unter Anwendung der früher angegebenen Waschvorrichtung. Die Kathode wurde stets mit mindestens 1 mg Gold beladen, um die Möglichkeit zu einer genügenden Amalgamierung zu geben. Die bei der Elektrolyse angelegte Spannung betrug 3 Volt. Nach beendeter Elektrolyse wurde jedesmal mit 30 ccm Wasser ausgewaschen, dann das Gefäß leergehebert und erst dann der Strom abgeschaltet. Die Kathode wurde (mit Ausnahme der Bestimmungen mit nur ganz kleinen Mengen Hg) wasserfeucht im Exsikkator getrocknet.

Die erhaltenen Analysenergebnisse sind aus nachstehender Zusammenstellung zu ersehen.

mg Einw.	Volt	Zeit Min.	mg Ausw	Fehler Gamma
1,016	3	40	0,988	— 12
1,016	3	60	1,007	— 9
0,2	3	40	0,198	— 2
0,1	3	50	0,096	— 4
0,1	3	50	0,099	— 1
0,06	3	50	0,055	— 5
0,06	3	50	0,057	— 3

Wie die Zahlen zeigen, sind die Ergebnisse sehr zufriedenstellend. Die kleinsten Mengen, die bei Einhaltung obiger Arbeitsweise bestimmt werden können, waren wiederum rund 50 γ. Über die Abscheidungsmöglichkeit von Quecksilber aus anderen Lösungsmitteln wird später berichtet werden.

Neuerungen auf dem Gebiete des mikrochemischen Apparatewesens.[1]

XIX. Über einen neuen Heizkörper für den Mikroexsikkator nach Pregl.

Mitteilung des

Jenaer Glaswerk, Schott & Gen.

(Eingelangt am 25. Juli 1936.)

In dieser Zeitschrift ist zweimal über eine Heizgranate aus Glas berichtet worden[2].

Auf Grund dieser Arbeiten hat Herr Dr. F. Reuter die Anregung gegeben, das gleiche System als Heizkörper für den Mikro-

[1] I—VII siehe Mikrochemie **18**, 92 (1935); VIII—XIV 18, 289 (1935); XV bis XVI **19**, 162 (1936); XVII **19**, 304 (1936); XVIII **20**, 126 (1936).

[2] H. Lieb, Mikrochemie **14**, 263 (1933/34); Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mikrochemie **19**, 164 (1936).

exsikkator nach PREGL zu verwenden. Der Heizkörper würde an die Stelle des sogenannten Kupferblocks treten[3]. Die neue Anordnung geht aus der beiliegenden Abbildung hervor. Die Heizgranate der früheren Konstruktion ist dahin abgeändert, daß das Innenrohr der Heizvorrichtung mit einem gleichmäßigen Durchmesser von 14 mm glatt durchgeht; oben ist ein Liebigkühler unmittelbar angeschmolzen. Die Flüssigkeiten, die zur Erzielung einer bestimmten Temperatur im Innern des Hohlraumes zum Sieden erhitzt werden, können bei niedrig liegendem Siedepunkt durch Anschluß des Kühlers an die Wasserleitung stets vollkommen kondensiert werden.

Die neue Vorrichtung scheint gegenüber dem bekannten Kupferblock die Vorteile zu bieten, daß sie einerseits durchsichtig ist und andererseits die genaue Innehaltung einer bestimmten Temperatur auf automatischem Wege gewährleistet, was ja bei dem Kupferblock nicht in dem gleichen Maße der Fall sein kann.

Der kleine Apparat wird im allgemeinen aus Jenaer Geräteglas 20 hergestellt.

[3] F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl. (Berlin 1930), S. 75 f.; F. PREGL und H. ROTH, desgl., 4. Aufl. (Berlin 1935), S. 65, 120.

XX. A Micro Distillation Apparatus.

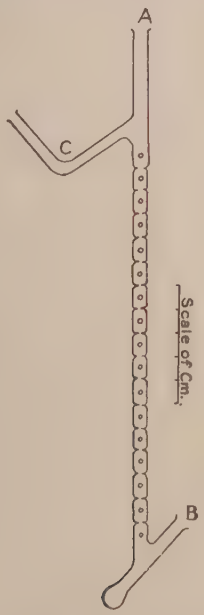
By

J. W. Young.

Glenmore Laboratory, City of Calgary, Alberta, Canada.

(Eingelangt am 26. August 1936.)

This micro distillation apparatus, while only a modification of types previously described, has been found useful in several investigations.



Hold-up is reduced by the use of an indented column of the type described by C. M. Cooper and E. V. Fasce[1] instead of the usual packed column. The indentations are easily made in

[1] Ind. Eng. Chem. **20**, 420 (1928).

5 mm. tubing with a needle. The apparatus is readily constructed by the amateur glassblower. In use 0.2 to 0.5 ml. of the liquid to be distilled is placed in the flask together with a few fragments of ignited asbestos fibre. Small cork or glass stoppers are inserted in the openings at A and B, and a little wetted filter paper is wrapped around the knee C. Distillation is begun using a small micro burner flame, the flask being supported vertically. As soon as the first condensate ring passes over into C the flame is lowered and the fraction withdrawn by a capillary. The procedure is repeated for each fraction. Schlieren observations or boiling point determinations may then be made on the fractions.

The advantages of this apparatus, as compared to packed columns, are that it may be very readily cleaned, and that hold-up is minimized while efficient reflux is assured.

XXI. A Modified Mariotte Flask for the Pregl C-H Determination.

By

O. G. Backeberg.

University of the Witwatersrand, Johannesburg, South Africa.

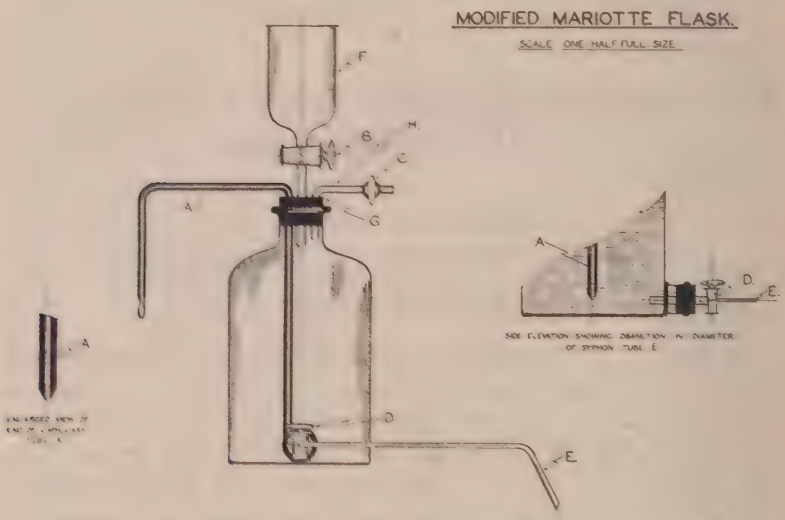
(Eingelangt am 2. September 1936.)

In the Pregl C-H determination it is usual, at the end of each combustion, to raise the syphon tube E of the Mariotte flask, to a vertical position, before disconnecting the absorption tubes; the water collected during the combustion is then poured back into the flask by removing the stopper G, and is thus available for a large number of combustions, and needs only occasional replenishment. According to this procedure, it is necessary to adjust accurately the position of the tube E at the beginning of each combustion, to ensure that the gases flow through the combustion apparatus at 4 cc. per minute; the purpose of the modification of the Mariotte flask here proposed is to eliminate this repeated adjustment of the syphon tube E.

J. Unterzaucher[1] suggests a modified Mariotte flask to achieve the purpose mentioned above, by including a tap in the horizontal part of the tube A; the water collected at the end of each combustion cannot, however, be returned to the flask without disturbing the adjustment of the tube E. The simple apparatus described, and set out in the accompanying diagrams, makes it unnecessary to alter the setting of the tube E once it has been adjusted for a pair of absorption tubes, until it is necessary to recharge these with fresh absorbents, that is, one setting only of the tube E is necessary as long as the internal resistance of

[1] Mikrochemie **18**, 312 (1935); compare also Pregl-Roth "Die Quantitative Organische Mikroanalyse", 4th Edition, p. 39.

the whole system is unchanged; furthermore, the water collected during each combustion is easily returned to the flask.



The following are the proposed modifications of PREGL's Mariotte flask:

(I) In addition to the tube A and the air-outled H, the rubber stopper G holds the funnel F, capacity about 250 cc., fitted with a tap B, and readily made from a suitable separating funnel. It is desirable that the holes drilled through the barrels of the taps B and C should not be too small.

(II) The tube E is fitted with a tap D, situated close to the cork through which the tube passes. It has been found that if this part of the tube has a wider diameter (about 8 mm.), a better fit and a more stable setting of the tube E in the cork is possible.

(III) The lower end of the tube A, which is usually made of thick-walled capillary tubing, is ground to a conical point. This ensures a more even flow of the gas through the combustion apparatus, as it avoids the accumulation of a large bubble at this lower end.

The apparatus is used as follows: D is closed, B and C are open. The absorption tubes, connected to the combustion

apparatus, which is prepared and ready for use, are joined to A. B and C are closed, and D is opened, and the adjustment of E is made once only to pass 4 cc. of water per minute, and left at that setting. At the end of the combustion, D is closed and the absorption tubes disconnected. If a good, tight fit has been obtained through the cork, there is no risk of altering the setting of E by closing D. B and C are opened, and the water collected from the Mariotte flask during the combustion, is poured back through the funnel F. When the apparatus is not in use the tap C is best left open, while the top of the funnel F should be closed with a loose-fitting cork to exclude dust.

Originally it was thought that the purpose of this modification would be achieved by means of the tap D only, which was to be closed after the combustion, leaving the setting of E unchanged; then the water collected could be poured back into the flask by removing the stopper G. It was found, however, that this stopper could not be replaced to its exact original position, with the result that the distance between the lower ends of A and of E, by which the rate of flow of the gases is determined, was no longer the same.

The author thanks Dr. B. Segal for preparing the above drawings.

Mitteilungen über Vorträge mikrochemischen Inhalts etc.

Bericht über die 92. Tagung der American Chemical Society in Pittsburgh, Pa., 7. bis 11. September 1936 (Mikrochemie).

Von

Herbert K. Alber, New York.

(Eingelangt am 25. September 1936.)

Die *Microchemical Section* der *American Chemical Society* hatte anläßlich der 92. Tagung der Gesellschaft ihre zweite offizielle Zusammenkunft, welche ebenso wie die erste in Kansas City [1] ein voller Erfolg war. Unter dem abwechselnden Vorsitze von Dr. A. A. Benedetti-Pichler, Obmann, Dr. Frank Schneider, Schriftführer, und Dr. Walter R. Kirner, Pittsburgh, der mit den Vorbereitungen an Ort und Stelle betraut war und alle Vorkehrungen für eine allgemeine zufriedenstellende Abwicklung auf das beste getroffen hatte, wurden 15 verschiedene Abhandlungen mikrochemischen Inhaltes am 11. September 1936 im William Penn-Hotel, Chatterbox B, vorgetragen und von den 150 bis 200 Anwesenden mit Beifall aufgenommen. In der Mittagspause trafen sich ungefähr 35 Teilnehmer der Vormittagssitzungen zu einem gemeinsamen Mittagsessen; anschließend ergab sich eine sehr rege Aussprache über Aufgaben und Ziele der *Microchemical Section* und über verschiedene aktuelle Probleme.

1. Ralph H. Müller und Raymond L. Garman, New York University, Washington Square College; vorgetragen von Ralph H. Müller: „Die Einrichtung eines kolorimetrischen Laboratoriums für wissenschaftliche Untersuchungen und Unterricht."

Die kolorimetrische Analyse ist ein wertvoller Zweig der klassischen Mikroanalyse, da in den meisten Fällen die ursprüngliche Probe so klein ist, daß sie nicht mehr in das Wägebereich der mikrochemischen Waage fällt. Besonders wertvoll sind die kolorimetrischen Methoden, wenn kleinste Mengen einer Substanz in Gegenwart von großen Beimengungen anderer Stoffe bestimmt werden sollen. Für die wissenschaftlichen Untersuchungen auf dem Gebiete der Kolorimetrie an der New York University wird eine große Anzahl von optischen und elektrischen Instrumenten verwendet, welche in drei Gruppen eingeteilt wer-

[1] Mikrochemie **20**, 337 (1936).

den können: 1. Die üblichen Kolorimeter, das Spektrophotometer, das PULFRICH-sche Stufenphotometer, das DUBOSQ-Kolorimeter, der Quarzspektrograph mit Sektor-Anordnung. Mit diesen Apparaten können die optischen Eigenschaften von nahezu allen Systemen im sichtbaren Lichte und im Ultraviolett sowie auch die Durchlässigkeit von Filtern und Lösungen bestimmt werden. Die zweite Gruppe dient für die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften von photoelektrischen Zellen, Verstärkeranordnungen, Lichtquellen, für die Eichung von Sieben und für die Bestimmung der photoelektrischen Eigenschaften verschiedener Stromanordnungen, welche für die photoelektrische Photometrie benützt werden. Die dritte Gruppe umfaßt alle Methoden, welche die vorerwähnten Prinzipien auf spezielle Probleme anwenden. Alle Kolorimeter z. B., werden auf Grund der vielfachen Erfahrungen geeicht, welche durch die kritische Anwendung von physikalischen und optischen Gesetzen auf Messungen mit den verschiedenen Methoden gesammelt worden sind. Instrumente für die direkte kolorimetrische Analyse, für die photometrische Maßanalyse, für die Messung der Kinetik von Farbreaktionen werden beschrieben. Die Apparate dieser drei Gruppen, welche von dem Vortragenden an Hand zahlreicher Lichtbilder erläutert werden, sind in speziellen Kursen auch für vorgeschrittene Studenten zugänglich, wobei besonderes Augenmerk auf das Erfassen der zugrundeliegenden Prinzipien gelegt wird. Zahlreiche Studenten aus der Industrie hatten im Sommerkurs 1936 Gelegenheit, aktuelle und spezielle Probleme mit Hilfe der vorhandenen Anordnungen unter Anleitung der Autoren zu bearbeiten und zu lösen.

2. RALPH H. MÜLLER und MARY H. MCKENNA, New York University, Washington Square College; vorgetragen von RALPH H. MÜLLER: „Photoelektrische Kolorimetrie. XI. Mitteilung. Die Bestimmung von Bromiden mittels Goldchlorid."

In Goldchloridlösungen entsteht eine orange-rote Färbung, wenn man Bromide zu den verdünnten Lösungen hinzufügt. Mittels des PULFRICH'schen Photometers und des Spektrophotometers wurde die Absorption gemessen und gefunden, daß dieses System dem BEER'schen Gesetz folgt. Durch photometrische Maßanalyse konnte gezeigt werden, daß die Licht absorbierende Substanz das $AuBr_4$-Ion ist, was durch die stöchiometrische Beziehung zwischen Bromid und Goldion bewiesen wird. Der molare Auslöschungskoeffizient für $\lambda = 430$ is 418. Diese Methode gibt sehr zufriedenstellende Resultate bei der mikrochemischen Bestimmung von Bromiden. Organisches Material muß aber zuerst durch eine alkalische Veraschung zerstört werden, weil sonst leicht eine Reduktion zu metallischem Gold (in kolloider Form) eintritt. Diese Eigenschaft wurde in den bisherigen Anwendungen für biologische Zwecke zu wenig beachtet.

3. BEVERLY L. CLARKE und H. W. HERMANCE, Bell Telephone Laboratories, New York City; vorgetragen von beiden Autoren: „Neue Apparate für die Mikroanalyse."

Einige neue Apparate werden beschrieben, die sich bei der Anwendung mikroanalytischer Arbeitstechnik auf industrielle Probleme als besonders zweckmäßig bewährt haben. 1. Die Entwicklung und Messung sehr kleiner Gasmengen wird durch die Anwendung des Dilatometer-Prinzipes erreicht. Die Probe

wird in einem kleinen Gefäße zersetzt und die Volumvergrößerung durch das Vorrücken eines kleinen Tröpfchen Quecksilbers in einer horizontalen Kapillare angezeigt. Zwei Apparate werden in Lichtbildern und in natura vorgeführt, von denen der neuere mit einem sehr sinnreichen Thermostaten ausgerüstet ist, welcher eine genaue Temperaturkontrolle des Kastens ermöglicht, in dem der ganze Versuch ausgeführt wird. 2. Nachdem kleine Teilchen aus einem Präparate isoliert worden sind, sollen dieselben manchmal geglüht oder geschmolzen werden. Um dies zu erleichtern, wird ein elektrisch heizbarer Platindraht oder -schleife in einen Mikromanipulator, der am Mikroskoptisch befestigt werden kann, eingebaut. Die Isolierung und Aufnahme in die Drahtschlinge, sowie das Schmelzen oder Glühen kann nun direkt unter dem Mikroskop vorgenommen werden. 3. Die von F. Feigl beschriebenen Tüpfelreaktionen werden im allgemeinen ohne besondere Mikrotechnik ausgeführt. Durch die Anwendung einer verfeinerten und den kleinen Substanzmengen angepaßten mikrochemischen Arbeitsweise kann die Empfindlichkeit (Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration) oft bis auf das 1000fache gesteigert und die Sicherheit des Ausfalles der Reaktion beträchtlich erhöht werden. Die Anwendung von mit dem Reagens imprägnierten Filterpapieren (vorgetragen auf der Kansas-City-Tagung), wird empfohlen, besonders wenn sie nach den Erfahrungen der Autoren bereitet werden und dann auch wirklich für längere Zeit beständig sind. Aus einer speziell gebauten Kapillarpipette werden Tröpfchen von verschiedenem und gewünschtem Volumen unter sehr genauer Kontrolle der Ausflußgeschwindigkeit auf das Filterpapier aufgesetzt und die Reaktionsprodukte (Farbfleck) auf einer sehr kleinen Fläche gesammelt. 4. Ein Mikrosublimationsapparat wird beschrieben, dessen besonderer Vorteil in seiner Anpassungfähigkeit für verschiedene Probenmengen durch leicht auswechselbare Teile liegt. Der elektrisch geheizte Metallblock ist neben den anderen Apparatbestandteilen für Temperaturkontrolle, Kühlung, Widerstandsmessung usw. auf einer Hartgummiplatte so befestigt, daß die komplette Anordnung gebrauchsfertig auf einem Gestell aufgehängt werden kann. Diese Vereinigung einzelner Apparate in gebrauchsfertige „Einheiten" ist besonders in industriellen Laboratorien sehr zweckmäßig und erleichtert das Arbeiten beträchtlich, wobei auch nebenbei noch an Platz gespart wird. Dieser Apparat kann durch Einführung eines trichterförmigen Kondensationsteiles aus Silber für Mikrodestillationen verwendet werden.

4. A. A. Benedetti-Pichler und Julian R. Rachelé, New York University, Washington Square College; vorgetragen von Julian R. Rachele: „Die qualitative Mikroanalyse der Selenium-Gruppe nach dem Analysenverfahren von Noyes und Bray."

Um die Seleniumgruppe (As, Se und Ge) in dem Trennungsgange nach Noyes und Bray von den übrigen Bestandteilen zu trennen und zu isolieren, werden nach Zusatz von HBr in dem Mikrodestillationsapparat von Benedetti-Pichler und Rachele[2] As, Se und Ge als Bromide abdestilliert. Zur Abtrennung des Se wird das Destillat mit Hydroxylamin behandelt, wodurch Se

[2] Mikrochemie **19**, 1 (1935).

metallisch abgeschieden wird. Diese Reduktion wird in einem Spitzröhrchen nach F. EMICH vorgenommen, in welchem der Gummistopfen mit einem speziellen Schraubenverschluß (wie an der Mikro-Parr-Bombe) bis zu höheren Drucken dicht gehalten wird, so daß eine Verflüchtigung des Ge hintangehalten ist. Das Filtrat wird mit Weinsäure behandelt und das As als Magnesium-Ammonium-Verbindung abgeschieden. Schließlich wird das Ge als GeS_2 in 6-N Schwefelsäure in dem Druck-Spitzröhrchen ausgefällt. Eventuell in der Destillation mitgegangenes Sb oder Sn bleibt in der Lösung, welche mit dem Rückstand der ursprünglichen Destillation zur weiteren Trennung und Bestimmung vereinigt wird. Die Mengen der anwesenden Kationen können mit Niederschlägen bekannter Mengen in Spitzröhrchen mit Kapillarenden verglichen und mit ungefähr 5% Genauigkeit geschätzt werden.

5. LANDON A. SARVER, University of Minnesota; vorgetragen von Professor JOHN H. YOE: „Ein neues empfindliches und spezifisches Reagens für Kobalt."

2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonsäure erzeugt in schwach alkalischen Lösungen mit Co-Salzen eine rote Verbindung, welche sehr stabil ist und überaus große Färbekraft besitzt. Unter gleichen Bedingungen entsteht mit Eisenlösungen eine grüne Verbindung, welche aber bei Ansäuern, im Gegensatze zu dem Co, zersetzt wird. Nickel beeinflußt die Reaktion nicht. Silber gibt einen orangegelben Niederschlag, wenn die Lösung ungefähr 0,5 bis 1,0% des Metalles enthält. Die Grenzkonzentration für den Nachweis des Kobaltes ist 1 : 25,000.000 in Gegenwart von großen Beimengungen an Eisen und Nickel. Das Reagens ist leicht herstellbar, wofür die Vorschriften gegeben werden, es ist haltbar und kann auch für die kolorimetrische Bestimmung kleinster Kobaltmengen Anwendung finden.

6. GEORGE L. ROYER, Calco Chemical Company, Bound Brook, N. J.: „Mikromethoden für die Bestimmung des Indiums."

Da Indium in der Natur in sehr geringen Konzentrationen vorkommt, gewöhnlich weniger als 2%, sind Mikromethoden den Makromethoden bei weitem vorzuziehen. Makromethoden erfordern zu große Ausgangsproben, welche verhältnismäßig schwer zu konzentrieren sind, um schließlich die notwendigen Mengen eines Niederschlages auf der Makrowaage zu bestimmen. Es werden die verschiedenen Methoden beschrieben, welche für die Bestimmung des Indiums bisher angewendet worden sind. Ein elektrolytisches Verfahren wird neu entwickelt und zuerst auf makrochemischem Wege überprüft. Die Abscheidung kleiner Mengen von Indium im PREGL'schen Elektrolysenapparat, aus konzentrierten Lösungen, oder in der CLARKE-HERMANCE-Zelle, wenn sehr verdünnte Lösungen und ein größeres Volumen vorliegt, wird geschildert. Als gewichtsanalytische Methode wird die Fällung des Indiums mit 8-Hydroxychinolin ausgearbeitet, wobei das EMICH'sche Filterstäbchen-Verfahren benützt wird. Beide Methoden geben zufriedenstellende Resultate an reinen Indiumlösungen, was an Hand zahlreicher Tabellen gezeigt wird. Auf geringe Verunreinigungen der Oxalsäure (0,00X%), welche im elektrolytischen Verfahren zugesetzt wird, ist zu achten. Schließlich wird die Anwendung des mikroelektrolytischen Verfahrens in einer synthetischen Mischung und in einem natürlichen Sphalerit geschildert.

7. R. T. Milner und Mildred S. Sherman, Bureau of Chemistry and Soils, U. S. Department of Agriculture, Washington, D. C.; vorgetragen von Fräulein M. S. Sherman: „Organische Mikroanalyse. II. Das Trocknen und die Analyse von hygroskopischen Substanzen“ [3].

Da kleine Probemengen mit ihren verhältnismäßig großen Oberflächen viel mehr Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen als größere Probemengen in der Makroanalyse, ist die Analyse von hygroskopischen Substanzen immer ein schwieriges und unerwünschtes Problem für den Mikroanalytiker gewesen. Die bisher beschriebenen Methoden des Trocknens sind nicht ganz zufriedenstellend, ausgenommen, wenn niedrige Temperaturen und geringe relative Feuchtigkeit in den Arbeitsräumen vorherrschen und die Proben nur Feuchtigkeit an der Außenseite absorbieren. Bedeutend schwieriger ist es aber in dem Falle von Substanzen, welche Hydrate und Solvate geben, deren Moleküle lang sind und daher eine große Oberfläche bilden und die meistens nicht zum Kristallisieren zu bringen sind, wie z. B. Proteine, Nukleinsäuren, Chrysantheminchlorid. Um die Schwierigkeiten zu umgehen, wird seit längerer Zeit ein Wägeschweinchen benützt, welches kürzer ist als das von Pregl beschriebene und nur einen kurzen Griff am Stöpsel besitzt. Dieses Wägeschweinchen wird auf einer Aluminiumplatte mittels einer Klammer während des Trocknens festgehalten und mit der Platte in den Trocknungsapparat eingeschoben, wo dann der Stöpsel mit einem speziellen Öffner herausgezogen wird, aber im Trockenapparat verbleibt. Der Trockenapparat selbst ähnelt der Abderhalden Trocken-Pistole und besitzt innerhalb der Trockenkammer einen Ring zum Festhalten der zweiten Klammer an der Aluminiumplatte mit dem Schweinchen. In der aufgeschliffenen Haube befindet sich eine verschließbare Öffnung, in welche der Metallöffner paßt, der so von außerhalb gehandhabt werden kann. An Stelle der birnenförmigen Trockenblase ist die Trockenkammer mit einem U-Rohre (mit dem Trockenmittel) und einem Zweiweghahn versehen. Die Vorteile der beiden Apparate werden erläutert und ihre Handhabung wird am Beispiele der Wasserbestimmung in $CuSO_4 . 5 H_2O$ im Lichtbild beschrieben; die Apparate wurden auch in natura gezeigt.

8. Henry Mouquin und Herbert K. Alber, New York University, Washington Square College; vorgetragen von Herbert K. Alber: „Zähigkeitsbestimmungen an Mikro-Substanzmengen.“

Die einfache Methode wurde ursprünglich für den Gebrauch im Kurs aus organischer qualitativer Analyse an der New York University aus Gründen der Zeit- und Materialersparnis entwickelt; sie besitzt aber einige grundsätzliche Vorteile gegenüber ähnlichen Methoden, besonders aber gegenüber der Mikromethode von F. M. Lidstone. Ein kleines Flüssigkeitströpfchen wird in eine Kapillare mit konstantem Durchmesser (ein 360° C-Thermometer oder eine K-P-G-Röhre der Schott & Gen., Jena) eingesogen, die Länge der Flüssigkeitssäule in waagrechter Stellung der Kapillare gemessen und dann die Kapil-

[3] Organische Mikroanalyse. I. Vorgetragen auf der Kansas-City-Tagung, Mikrochemie **20**, 339 (1936).

lare in eine vertikale Stellung gebracht. Die freie Flüssigkeitssäule wird durch eine bestimmte Länge der Kapillare laufen gelassen und die Zeit gemessen. Zwischen der Fallzeit und der Länge der freien Flüssigkeitssäule besteht ein hyperbolischer Zusammenhang. Für kurze Flüssigkeitssäulen, welche 1 mm^3 und weniger entsprechen, werden die Kurven merklich parallel zu der Abszisse, wenn man die Fallzeit als Ordinate gegen die Länge der Flüssigkeitssäule aufträgt. Man erhält so für Substanzen mit nicht zu großem Unterschiede in der relativen Zähigkeit nahezu parallele Kurven. Die relative Zähigkeit ist durch die relative Zeit gegeben, welche für den Fall von Flüssigkeitssäulen gleicher Länge über eine gewisse Länge der Kapillare benötigt wird. Die üblichen Dichtekorrekturen müssen angebracht werden; eine spezielle Methode für die Dichtebestimmung so kleiner Flüssigkeitsmengen ist von dem einen Autor (ALBER) ausgearbeitet worden. Man kann aber auch bekannte oder konstante Drucke auf die Flüssigkeitssäule in horizontaler Stellung einwirken lassen, wodurch eine Bestimmung der Dichte umgangen wird. An Hand von zahlreichen Bestimmungen wird die Mikromethode mit der klassischen Methode des OSTWALD'schen Viskosimeters verglichen. Da beide Methoden relative Zähigkeiten bestimmen, haben die sonst wichtigen Faktoren, wie genaue Dichtebestimmung, Temperaturkonstanz, Reinheit der Flüssigkeit, genaue Literaturwerte usw., keinen Einfluß. Obwohl die Theorie der Bewegung von Flüssigkeitssäulen in Kapillaren unter den Bedingungen des Mikroversuches noch nicht vollkommen rechnerisch erfaßt und daher wichtige Korrektionsfaktoren, wie die kinetische Energie, nicht angewendet werden können, stimmen die beiden Methoden bei Verwendung von zwei Eichflüssigkeiten und bei Vorhandensein eines verhältnismäßig kleinen Zähigkeitsbereiches innerhalb 2% überein. Für einen größeren Bereich (1 : 40) der Zähigkeiten wird die Abweichung mit maximal 5% angegeben. Die Handhabung des Apparates, welcher leicht gereinigt werden kann, ist einfach und die Zeitersparnis gegenüber anderen Methoden beträchtlich, weshalb die Anwendung im Studentenlaboratorium anempfohlen wird.

9. A. A. BENEDETTI-PICHLER, New York University, Washington Square College: „Mikrochemie in Graz. Filmaufnahmen von EMICH, DONAU, PREGL und LIEB bei der Arbeit."

Einleitend wird ein Film von den Schönheiten der Stadt Graz gezeigt, die als die Wiege der modernen Mikrochemie betrachtet werden kann. Mit kurzen Worten wurde die Entwicklung der wichtigsten Arbeitsmethoden geschildert und ein Bild der hervorragenden Vertreter der Mikrochemie in Graz gezeichnet. Viele persönliche Eindrücke wurden in die lebendigen Schilderungen eingeflochten, welche eine gute Grundlage für den zweiten Film bildeten. Dieser Film zeigte F. EMICH im Laboratorium, bei der Demonstration der kritischen Temperatur kleiner Flüssigkeitsmengen in der Kapillare; seinen früheren Assistenten J. DONAU, wie er die verbesserte NERNST-Waage benützt und die Anwendung der Platinfilterschälchen demonstriert; F. PREGL in seinem Laboratorium, das Abwischen der Absorptionsröhren demonstrierend. (Diese Aufnahmen wurden 1923 aufgenommen und von Dr. A. SOLTYS, Graz, freundlichst zur

Verfügung gestellt.) Schließlich folgten Aufnahmen des Nachfolgers von PREGL, H. LIEB, die Messung der neuesten Absorptionsröhren demonstrierend, mit seinen Mitarbeitern SOLTYS und VERDINO.

10. LAWRENCE T. HALLETT, Eastman Kodak, Rochester, N. Y.: „Elektrische Öfen für die Mikroanalyse in technischen Laboratorien."

In industriellen Laboratorien, in welchen eine große Anzahl von Bestimmungen mit größter Geschwindigkeit durchgeführt werden müssen, treten leicht Störungen der in demselben Raum aufgestellten mikrochemischen Waage auf. Diese werden durch die Temperaturschwankungen hervorgerufen, welche ihren Grund in dem wiederholten An- und Abschalten der vielen gasgeheizten Langbrenner für die Erhitzung der Verbrenungsröhren haben. Der Ersatz von Gasheizung durch elektrische Heizung hat gezeigt, daß die Proben gleichmäßiger verbrannt werden können und daß die plötzlichen Temperaturschwankungen im Arbeitsraum kaum mehr in Erscheinung treten. Nebenbei kann die Geschwindigkeit und Genauigkeit der Analysen erhöht werden. Die folgenden elektrischen Heizkörper wurden im Laboratorium mit geringem Kostenaufwand hergestellt. Zwei verschiedene Typen werden beschrieben. 1. Elektrisch geheizter Verbrennungsofen für die Bestimmung von Halogenen und Schwefel nach dem Verfahren von F. PREGL. Der 21 cm lange Ofen besteht aus zwei Teilen, von denen der obere aufgeklappt werden kann. Die Nichrome-Widerstandselemente sind aus vier Heizwindungen eines Nr. 26 Drahtes aufgebaut, welche von 2 mm dicken Alundumstäben getragen werden. Diese Elemente sind in den Isolierkörper, hergestellt aus Alundum, parallel zur Längsachse des Ofens eingesetzt und können leicht ausgewechselt werden. Die Außenseite des Ofens ist mit einer Aluminium- oder Bronzehülle umgeben und der Zwischenraum zur besseren Wärmeisolierung mit Asbest gefüllt. Ein zweiter, 7 cm langer Ofen von ähnlicher Konstruktion läuft auf Rollen, so daß man ihn langsam an die Probe heranrücken kann und eine gleichmäßige Regulierung der Verbrennungsgeschwindigkeit gewährleistet ist. Am Ende der Bestimmung wird der Ofen aufgeklappt und in dieser Stellung automatisch festgehalten, um die Spiral- oder Perlenverbrennungsröhre herauszunehmen. Der Ofen wird geschlossen und bleibt geheizt für die nächste Bestimmung. 2. Elektrisch geheizter Verbrennungsofen für die Bestimmung des Stickstoffes nach der DUMAS-Methode. Die Quarzverbrennungsröhre wird durch zwei ähnlich gebaute Öfen erhitzt; nur sind dieselben so konstruiert, daß man sie am Ende der Verbrennung aufklappt und dann nach rückwärts schiebt, um die Verbrennungsröhre rascher auskühlen zu lassen. Auch hier bleiben die Öfen geheizt und fertig für den Gebrauch in der nächsten Analyse. Einige kleine Abänderungen von der normalen Stickstoffbestimmung werden angeführt: der Präzisionshahn befindet sich zwischen der Verbrennungsröhre und dem etwas abgeänderten Gasometer von NIEDERL und TRAUTZ, so daß eine bessere Druckregulierung (unter Vermeidung eines zu großen Überdruckes) erhalten wird. Die Probe wird unmittelbar in die Verbrennungsröhre eingefüllt und dort mit dem feinen CuO gemischt, um Verluste in der Mischröhre bei elektrisch geladenen Substanzen (sehr fein gepulvert!) zu vermeiden.

11. Fritz Breuer, Ohio State University, Ohio: „Eine verbesserte Stickstoffbestimmung nach der Mikro-Dumas-Methode mit schnell herstellbarer und luftfreier Kohlensäure."

An Stelle der üblichen Kipp's für die Entwicklung der CO_2 verwendet der Autor eine einfache Proberöhre mit c. p. $NaHCO_3$, welche an den Niederl- und Trautz-Gasometer mit Gummistopfen angeschlossen ist. Durch vorsichtiges Erhitzen wird eine entsprechende Menge von CO_2 (ungefähr 50 ccm) entwickelt und im Gasometer aufbewahrt. Der Präzisionshahn mit langem Griff für die Feinregulierung der CO_2 befindet sich hier zwischen Gasometer und Verbrennungsröhre, um eine bessere Druckregulierung in dem System zu erreichen. Versuche mit Pyrex-Verbrennungsröhren verliefen zufriedenstellend; doch dürfen keine höheren Temperaturen als ungefähr 560° C angewendet werden. Die Heizung ist elektrisch mit einem selbst angefertigten Ofen. Mit einer Füllung des Gasentwicklers können ungefähr 7 bis 8 Bestimmungen, eine Tagesleistung, ausgeführt werden.

12. I. B. Johns, State University of Iowa, Iowa City: „Eine maßanalytische Bestimmung des Schwefels in Gegenwart von Halogenen und Stickstoff."

Für diese Bestimmungen wird eine vereinfachte Perlenverbrennungsröhre verwendet, mit ungefähr 15 Perlen, welche gerade den Durchmesser der Röhre ausfüllen. Als Absorptionsmittel wird verdünntes H_2O_2 über die Perlen verteilt. Am Ende der Bestimmung wird das Perlenrohr ausgewaschen und das Waschwasser in einem 30-cm^3-Becher gesammelt, in welchem die Platten einer Leitfähigkeitszelle aufgehängt sind. Die Lösung wird mechanisch gerührt, nahe ihres Siedepunktes gehalten (mittels einer elektrischen Heizplatte) und mit verdünnter $Ba(OH)_2$-Lösung titriert. Maßanalytische Bestimmungen bekannter Mengen verdünnter H_2SO_4 in Gegenwart von wechselnden Mengen von HCl zeigten, daß die Methode sehr genau unter den obgenannten Bedingungen arbeitet. In Abwesenheit von Stickstoff können also S und Cl in derselben Flüssigkeit bestimmt werden, wobei der Schwefelgehalt von der Menge Base berechnet wird, die dem Knicke in der Leitfähigkeits-Titrations-Kurve entspricht. Das Chlor wird maßanalytisch mit Base und einem Indikator erfaßt. Ist aber Stickstoff in der Probe vorhanden, so kann die Chlorbestimmung nicht so genau durchgeführt werden, da in der Verbrennung nicht immer konstante Mengen an HNO_3 entstehen. An Hand zahlreicher Titrationskurven und Bestimmungen verschiedener Kombinationen von S, Cl und N werden die verschiedenen Verhältnisse vorgeführt und die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode aufgezeigt. Ein sehr einfacher und billiger Apparat zur Bestimmung der Leitfähigkeitsänderungen wird beschrieben.

13. E. P. Clark, U. S. Bureau of Entomology and Plant Quarantine, Washington, D. C.: „Eine Semimikromethode für die Bestimmung von Acetylgruppen, besonders von O-Acetyl."

Die Methode für die Bestimmung von Acetylgruppen ist für Probemengen von 5 bis 20 mg ausgearbeitet worden und gibt gleichmäßig gute Resultate für fast alle Arten der Acetylbindung. Die Substanz wird durch 4 Minuten mit alkoholischer KOH verseift, mit konzentrierter $MgSO_4$-Lösung verdünnt und mit H_2SO_4 angesäuert. Durch Dampfdestillation unter Einhaltung eines kon-

stanten Volumens wird eine bestimmte Menge (z. B. 50 cm^3) abdestilliert und dieses Destillat mit 0,02 normaler KOH titriert. Die Destillationskonstante wird unter den gleichen Arbeitsbedingungen mit reiner Essigsäure bestimmt und gilt für ein bestimmtes Volumen des Destillates, z. B. für 50 $cm^3 = 96{,}7\%$ der gesamten Säure. Der überaus einfache Apparat wird im Lichtbilde beschrieben und eine große Anzahl von Versuchen in Tabellen gezeigt.

14. R. J. Pfister, Pennsylvania State College, Pa.: „Eine Mikromethode für die Bestimmung von Gefrierpunkten und Molekulargewichten."

Die üblichen Molekulargewichtsbestimmungen können im Falle des Vitamin A nicht angewendet werden, da dieses sehr empfindlich gegenüber geringen Temperaturanstiegen ist. Eine spezielle Methode wurde daher entwickelt, welche Mikrogefrierpunktsbestimmungen mit einer Genauigkeit von 0,005° auszuführen gestattet. Der Apparat ist sehr einfach gebaut und die überaus dünne Gefrierpunkts-Kapillare nimmt 180 mg des Lösungsmittels auf. Die Kapillare wird an einem Vakuumthermometer befestigt und ihr Inhalt mittels eines feinen Kupferdrahtes gerührt, der bis in die konische Spitze der Kapillare hineinreicht. Ein Kühlbad mit einfacher Temperaturregulierung gestattet ein gleichmäßiges Abkühlen der Probe und des Apparates. Für die Mikromolekulargewichtsbestimmungen mittels Gefrierpunktserniedrigung sind nur 3 mg der Substanz nötig, die direkt in die Kapillare eingewogen werden. Die Verläßlichkeit der Methode wird an der Bestimmung der Gefrierpunktskonstante für Äthylendibromid mittels fünf bekannter organischer Substanzen gezeigt. Äthylendibromid wurde ausgewählt, da es ein gutes Lösungsmittel für Vitamin A ist.

15. Richard B. Schmitt, Loyola College, Baltimore, Md.: „Die Bestimmung von Molekulargewichten nach der Mikrodampfdichtemethode unter Anwendung einer makroanalytischen Waage."

Die von Niederl, Trautz und Plentl[4] beschriebene Mikromethode für die Bestimmung von Molekulargewichten höher siedender Substanzen (bis 320° C) hat gewisse Vorteile über die klassischen Methoden von A. W. Hofmann and V. Meyer. Es scheint zweckmäßiger zu sein, in Laboratoriumskursen aus physikalischer Chemie diese Methode an Stelle der Hofmann-Meyer-Methoden einzuführen, da die Methode sehr einfach, die Zeit für den Versuch kürzer, der Apparat relativ bruchsicher ist und schließlich auch der Anwendungsbereich ein größerer ist. An einer Anzahl von Versuchen wird gezeigt, daß gleichbleibend genaue Resultate erhalten werden, wenn 10 bis 20 mg der Substanz auf der gewöhnlichen analytischen Waage mit 0,1 mg Empfindlichkeit gewogen werden. Hiedurch erscheint die Anwendbarkeit für das Studentenlaboratorium gegeben. Der Fassungsraum des birnenförmigen Gefäßes ist etwas vergrößert, um genügend Raum für die größeren Dampfvoluminas zur Verfügung zu haben (20 cm^3). Die Reinigung des Quecksilbers, die Anstellung von Leerversuchen zur Bestimmung der Apparatkonstante und die Durchführung des Versuches selbst, illustriert durch einen von Benedetti-Pichler aufgenommenen Film, werden beschrieben.

[4] Ind. Eng. Chem., Anal. Edit., 8, 252 (1936); vorgetragen auf der Kansas-City-Tagung, Mikrochemie **20**, 340 (1936).

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).

Prof. Dr. A. DADIEU zusammen mit Ing. H. KAMMERER: *Qualitative anorganische Mikroanalyse.* 14-tägig, alljährlich zu Ende des Sommersemesters.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS und Dr. M. K. ZACHERL: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach Pregl.* Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.

Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für Biochemie und Mikrobiologie.

Prof. Dr. F. FUHRMANN *(wird später ankündigen).*

Privatdozent Dr. J. DONAU *(wird später ankündigen).*

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. KOFLER, Privatdozent Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden.*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.

Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*

Dr. L. FUCHS und Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.

Prof. Dr. F. FEIGL: *Anorg. und organische Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):*

a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);

b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.

Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie.* Wien. XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

POLEN:

KRAKÓW (KRAKAU):

Jagellonische Universität.

Privatdozent Dr. techn. A. BOLLAND: *Mikrochemische Analyse.*

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.

Prof. Dr. J. V. DUBSKY und Privatdozent Dr. A. OKÁČ: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Analyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.*

PRAG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*
Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.
Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

NEW YORK:

Universität New York, Washington Square College und Graduate School.

Unterricht in der organischen Mikroanalyse:

Einführung der organischen Mikroanalyse an der Universität New York, Washington Square College, New York City: September 1925.
Offizieller Pflichtgegenstand (Graduate Kurs No. 202) für Vorgeschrittene am Washington Square College und Graduate School der Universität New York, New York City: Seit September 1928.
Anzahl der Studenten: etwa 20 jedes Jahr.
Leiter des organisch-mikrochemischen Unterrichtes: Prof. Dr. J. B. NIEDERL, Dr. H. K. ALBER und Assistenten.

Anorganische Mikroanalyse (Undergraduate): Offizieller Kurs Nr. 44 am Washington Square College der New York University. Eine Vorlesungsstunde und 5 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch ein Semester. Teilnehmerzahl durchschnittlich 30 Studenten. Unter der Leitung von Assistant Prof. Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER und Assistenten.
Sommerkurs für organische und anorganische Mikroanalyse. Die Kurse finden unter der Leitung von Dr. H. K. ALBER statt.

Fordham-Universität, New York.

Chemisches Institut; Vorstand: Rev. JOSEPH B. MUENZEN, S. J.

Einführung des Unterrichtes in der quantitativen organischen Mikroanalyse (PREGL's Methoden) an der Universität: September 1931.
Der Kurs steht unter der Leitung von Prof. Rev. FRANCIS W. POWER, S. J., umfaßt zwei Nachmittage pro Woche durch das gesamte Studienjahr und wird als Pflichtgegenstand zur Erreichung des „Master's Degree" in organischer und physiologischer Chemie gefordert.

Polytechnic Institute von Brooklyn (N. Y.).

Chemische Mikroskopie. Eine Vorlesungsstunde und 2 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch 2 Semester hindurch. Unter der Leitung von Prof. Dr. W. F. WHITMORE und Assistenten.

NEUSEELAND:

DUNEDIN:

Microchemical Bureau.

TH. A. THOMSON, Director: *Tüpfelanalyse and Inorganic Microchemistry.*
E. M. THOMSON, B. A., B. Sc., B. H. Sc.: *Biochemistry.*

Sofern analoge Unterrichtmöglichkeit an anderen Orten besteht, ist die Schriftleitung nach diesbezüglicher Verständigung gern bereit, Ankündigungen an gleicher Stelle bekanntzugeben.

BÜCHERSCHAU.

Allgemeine Photochemie von J. PLOTNIKOW, Professor an der Universität Zagreb. Zweite, umgearbeitete und erweiterte Auflage. Mit 218 Figuren im Text, Groß-8°, VIII, 909 Seiten, 1936. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin W 35 und Leipzig. RM 28,50, geb. RM 30,—.

Dem Verfasser ist es ganz besonders gelungen, die große Bedeutung der Photochemie bei klarer Betonung des Erreichten und der noch zu lösenden Probleme vor Augen zu stellen. Er sieht die praktischen Hauptaufgaben dieser Wissenschaft in der Anwendung auf die Agrikultur, die Lichtheilkunde, das Problem des Sehens und die Synthese organischer Körper. Unter dem Titel „Ernährungsfragen der Zukunft" wird die Ausnützung der Strahlungsenergie der Sonne, das Problem der Wasserversorgung der Kontinente sowie die Gefahr einer Verarmung der Atmosphäre an Kohlensäure besprochen und die letztgenannte Frage als die dringendste bezeichnet. Im ersten Teil wird ein Überblick über die verschiedenen Arten der elektromagnetischen Wellen und die Strahlungsverhältnisse in der Atmosphäre gegeben. Dabei wird besonders auf die Ultrarotphotographie genau eingegangen und durch zahlreiche schöne Bildwiedergaben die Bedeutung der Ultrarot- und Ultraviolettphotographie für Biologie, Medizin, Archäologie, Paläontologie, Kriminalistik usw. gezeigt. Auch wird über die chemische Wirkung der Ultraschallwellen berichtet. Den Abschluß des ersten Teiles bildet eine Zusammenfassung der geschichtlichen Entwicklung. Hier werden die alten Kulturen hervorgehoben, ferner die photographische Chemie als ein selbständiges, wenn auch wichtiges Teilgebiet der wissenschaftlichen Photochemie gekennzeichnet und interessante Gedanken über vermutliche zukünftige Fortschritte geäußert.

Der zweite Teil umfaßt die verschiedenen Energieumwandlungen, welche bei der Einwirkung von Strahlung auf Materie auftreten können. Bei aller Wertschätzung der physikalischen Grundlagen (z. B. Quantentheorie und Atommodell) zeigt sich hier Vorsicht gegenüber unbewiesenen Anwendungen und Verallgemeinerungen; so werden z. B. die Aufstellungen komplizierter Kettenreaktionen kritisiert. Als Grundgesetze werden das Absorptionsgesetz von BEER und das photochemische Absorptionsgesetz von GROTTHUS-VAN'T HOFF hervorgehoben. Schließlich wird über die verschiedenen Lumineszenzerscheinungen dem neuesten Stand entsprechend ausführlich berichtet, aber auch auf die älteren grundlegenden Arbeiten (BEQUEREL, LENARD, TRAUTZ und andere) entsprechend eingegangen. Als interessante Einzelheiten seien noch genannt: Die Arbeiten von POHL über die Lichtabsorption des Kaliumbromids, die lichtelektrische Kupferoxydulzelle, die chemische Wirkung der Röntgenstrahlen und

die Mitosenstrahlung. Aus den verschiedenartigen Literaturangaben wird vom Verfasser geschlossen, daß die Existenz der Mitosenstrahlung nicht bewiesen ist.

Der dritte Teil enthält die mathematische Theorie der photochemischen Vorgänge sowie eine Beschreibung der Versuchstechnik. Der Autor legt besonderen Wert auf das von ihm im Jahre 1906 aufgestellte Additionsprinzip für Lichtreaktionen, welches besagt, daß sich die Eigenschaften des gesamten Vorganges aus den Eigenschaften der reinen Lichtreaktionen und der reinen Dunkelreaktionen summieren. Andererseits wird betont, daß die Wirkungen verschiedener Wellenlängen sich bei gleichzeitiger Einwirkung nicht einfach summieren. Was die Versuchstechnik anbelangt, werden die Lichtquellen, Lichtfilter und verschiedene Arten von Lichtthermostaten beschrieben und dabei wird klargelegt, welche Maßnahmen zur Erlangung reproduzierbarer und theoretisch verwendbarer Ergebnisse nötig sind.

Die mathematischen Ableitungen gehen von den bereits erwähnten Gesetzen sowie von der chemischen Kinetik aus und umfassen eine große Anzahl von Möglichkeiten (Spiegelwirkung, innere Lichtfilter, umkehrbare und scheinbar umkehrbare Lichtreaktionen, Katalyse usw.) Der Vereinfachung wegen wird auf die Grenzfälle der sehr schwachen und der sehr starken Lichtabsorption genauer eingegangen. An verschiedenen theoretischen Arbeiten in der älteren und neueren Literatur wird Kritik geübt. Ferner wird in überzeugender Weise klargelegt, daß das Massenwirkungsgesetz nicht ohne weiteres auf Lichtreaktionen anwendbar ist und daß das Lichtsummengesetz von BUNSEN-ROSCOE nur unter speziellen Annahmen gilt.

Der vierte und umfangreichste Teil befaßt sich mit den speziellen Lichtreaktionen. Es wird eine Übersicht über die Lichtempfindlichkeit der verschiedenen Elemente gegeben und nach Möglichkeit bei jeder Lichtreaktion einem bestimmten Atom — bezw. einer bestimmten Atomgruppe — im Molekül die Lichtempfindlichkeit zugeschrieben und dementsprechend die Einteilung der Stoffe getroffen. Die Ausführlichkeit dieses Teiles und die Vollständigkeit der hier enthaltenen Literaturangaben machen das Werk zum Nachschlagebuch geeignet. An anderen Stellen wird auf die photographische Chemie eingegangen (Ausführungen über Farbstoffe als Sensibilisatoren für Ultrarot, Lichtreaktionen der Chromate, des Asphalts). Ebenso werden wichtige Fragen für die Medizin und Biologie, wie die Photochemie des Chlorophylls, der Polyene, des Ergosterin-Vitamins D und andere praktische Anwendungen besprochen. Die Untersuchungen über Katalyse unter dem Einfluß des Lichtes und andere Angaben verdienen das Interesse des analytischen Chemikers.

Die Ausführung der Diagramme, wie überhaupt die gesamte Ausstattung des Buches geben Zeugnis von der Mühe, die sich der Verlag gegeben hat. Das Werk entspricht dem Stande der gegenwärtigen wissenschaftlichen Forschung, und wenn es noch einer besonderen Empfehlung bedürfte, so wäre abschließend auf die Klarheit der Darstellung hinzuweisen, die in dieser Art nur einem Forscher möglich ist, der sein Gebiet in hervorragender Weise beherrscht.

W. DALLER, Wien.

MINERVA, Jahrbuch der gelehrten Welt. Herausgegeben von Dr. GERHARD LÜDTKE. Redaktionelle Leitung Dr. FRIEDRICH RICHTER. 32. Jahrgang, 1936. Abteilung: Universitäten und Fachhochschulen. XXXIV, 2201 Seiten, 8°, 1936. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin-W. 35 und Leipzig. Preis gebunden RM 48,—.

Die neue Ausgabe der MINERVA bedarf keiner besonderen Empfehlung; dieses Jahrbuch, das in seiner umfassenden Vollständigkeit und Zuverlässigkeit auf der Welt nicht seinesgleichen hat, ist längst zum unentbehrlichen Behelf jedes wissenschaftlich Arbeitenden geworden. Hier sei nur angezeigt, daß es die bewährte Zweiteilung dem Verlag ermöglicht hat, schon zwei Jahre nach dem Erscheinen der Abteilung: „Universitäten und Fachhochschulen" diesen Band in einer neuen Ausgabe herauszubringen, die um 14 Bogen stärker ist als die letzte, obwohl das immer mehr anschwellende Material da und dort zu Kürzungen zwang. Von der bisherigen Numerierung der beiden Abteilungen wurde abgegangen; jeder der Bände ist nunmehr selbständig, er wird durch den anderen zwar ergänzt, ist aber nicht mehr durchaus von ihm abhängig. Der vorliegende Band enthält außer der geographischen Übersicht, in der alle angeführten Ortnamen nach Erdteilen und Ländern zusammengestellt sind, die Aufzählung der Universitäten und Fachhochschulen in der gewohnten Anordnung; das 322 Seiten starke Personenregister verzeichnet mehr als 65.000 Namen. Eine dankenswerte Neuerung stellt eine Tabelle (Seite XXI bis XXXIV) dar, die das Auffinden von Lehranstalten erleichtert, deren Sitz dem Benützer unbekannt ist und der auch aus dem Namen der Lehranstalt nicht hervorgeht. Welche Fülle von gewissenhafter Arbeit und Fleiß in einem solchen Bande steckt, vermag nur der voll zu würdigen, der je einer ähnlichen Aufgabe gegenübergestanden ist. Mit Interesse kann der Abteilung: „Forschungsinstitute, Observatorien, Bibliotheken, Archive, Museen, Kommissionen, Gesellschaften" entgegengesehen werden, die — ebenfalls gründlich reformiert — schon im Januar 1937 erscheinen soll.

F. E. M. RICHTER, Wien.

Gang der qualitativen Analyse anorganischer Stoffe in schematischer Darstellung. Von S. W. SOUCI. 16 Seiten und 1 Tafel. Verlagsbuchhandlung von Richard Schoetz, Berlin 1936. Preis kart. RM 1,80.

Die vorliegende kurze Schrift will gemäß der von Prof. Dr. B. BLEYER verfaßten Vorbemerkung neben den bekannten Lehrbüchern als Übersicht über den systematischen Gang der Analyse anorganischer Stoffe Verwendung finden. Sie will und kann keineswegs eigene Erfahrung und Übung ersetzen, wohl aber dem Studierenden, der bereits ein gewisses Maß an praktischen Kenntnissen besitzt und die Analyse durcharbeitet, einen guten Überblick geben.

Der Stoff ist in zwei Abschnitte eingeteilt, die sich durch Inhalt und Form unterscheiden. Die Vorproben und der Nachweis der Anionen werden auf den 16 Seiten der kurzen Darstellung in fünf Tabellen behandelt, während der Nachweis der Kationen auf einer als Anhang beigegebenen schematischen Übersichtstabelle enthalten ist. In der Vorbemerkung ist jedoch umgekehrt von dem „Schema und den anhangsweise beigefügten Tabellen" die Rede. Der Verfasser

legt damit offenbar selbst den Hauptwert auf das Analysenschema für die Kationen, welches in kaum mehr zu vereinfachender Art eine klare und knappe Übersicht über die systematische Trennung der Kationen darstellt. Hingegen ist die Darstellung des Nachweises der Anionen, auf die der größere Teil der Tabellen entfällt, durch die Verteilung auf mehrere Tabellen unübersichtlicher. Wenn es auch für den Nachweis der Anionen bekanntlich keinen systematischen Trennungsgang gibt wie für die Aufsuchung der Kationen, so ließen sich wohl auch die gemeinsam abgeschiedenen Gruppen und der Nachweis der einzelnen Anionen nebeneinander ähnlich übersichtlich darstellen. Eine solche dem Analytiker schon deshalb willkommene Tabelle der Anionen, weil man sie beim Gebrauch immer vor Augen hat ohne dauernd umblättern zu müssen, würde gewissermaßen das der Tabelle der Kationen entsprechende Gegenstück darstellen.

Dem Analysenschema für die Kationen liegt im allgemeinen die übliche klassische Schwefelwasserstoffmethode zugrunde. Während der Nachweis der Kationen auch schon in vielen anderen Analysengängen seine Darstellung gefunden hat und naturgemäß nichts Neues bringt, ist dem Herausgeber dieser Schrift der Einbau der Auflöse- und Aufschlußverfahren in das Schema recht gut gelungen. Diese Aufnahme aller wichtigen Angaben über Auflösen und Aufschließen der Substanzen stellt einen erfreulichen Zuwachs zu den alten Tabellen dar. Dies wurde dadurch erreicht, daß es der Bearbeiter geschickt verstanden hat, das Wesentliche hervorzuheben. Dabei hat der Herausgeber an den Grundlagen der alten Tabellen nichts von Bedeutung geändert, sondern sich nur auf die notwendigsten Angaben zu beschränken verstanden. Es ist daher erstaunlich, welch großes Tatsachenmaterial auf einen verhältnismäßig kleinen Raum zusammengedrängt ist. Lediglich die weggelassenen Angaben über die charakteristischen Farben der zur Identitätsprüfung verwendeten Niederschläge werden vermißt.

Auch die Prüfung der Anionen erfolgt nach bekannten Methoden. Hier, wie bei den Vorproben, ist der Besprechung der häufigeren Störungen unverhältnismäßig viel Platz eingeräumt, indem den auf fünf Seiten enthaltenen Untersuchungsvorschriften Bemerkungen über Störungsmöglichkeiten im Ausmaße von sieben Seiten gegenüberstehen. Auch die eine ganze Seite füllenden Erläuterungen zur Benützung des Schemas und der Tabellen könnten als selbstverständlich wenigstens zum größten Teil weggelassen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß in der vorliegenden Schrift die Darstellung des Nachweises der Kationen in vorbildlicher und äußerst vereinfachter Art gelöst ist. Auch der Versuch einer übersichtlichen Darstellung des Nachweises der Anionen kann in Anbetracht der großen Schwierigkeiten und vor allem aus Mangel an einem systematischen Trennungsgang für Anionen dankbar begrüßt werden. Die vorliegenden Tabellen werden daher, als verständliche und bequeme Übersicht über die qualitative chemische Analyse benützt, gute Dienste leisten. I. Richling, Wien.

Kurze Anleitung zur Orientierung in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, herausgegeben von der deutschen chemischen Gesellschaft, bearbeitet

von FRIEDRICH RICHTER unter Mitwirkung von KONRAD ILBERG, 23 Seiten. Berlin, Verlag von Julius Springer. 1936.

Die Verfasser besprechen zunächst die allgemeinste Einteilung der organischen Verbindungen in BEILSTEIN's Handbuch nach Hauptabteilungen, Hauptklassen und Derivaten und zeigen dann (immer an Hand von Beispielen) wie die Unterteilung der Hauptklassen in Registrierverbindungen und die Unterteilung der Derivate in funktionelle Derivate, Substitutionsprodukte und Schwefel-Analoga vorgenommen wird. Bei dieser Besprechung werden auch die für das Verständnis des Einteilungsprinzipes wichtigen Begriffe, wie „Anhydrosynthese", „Kupplungsverbindung" und „Prinzip der spätesten Systemstelle" erklärt und durch Beispiele veranschaulicht. Anschließend werden dann noch einige wichtige Spezialfälle, wie Salze, Desmotropie, Stickstoff, Schwefel und Jod in höherer Valenzstufe, behandelt.

Diese kurze Anleitung zur Orientierung in BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie bringt dem Anfänger die Grundgedanken dieses Systems in leicht verständlicher Fassung nahe und setzt den Chemiker in den Stand, die Mehrzahl der Verbindungen mit Sicherheit aufzufinden. Der Chemiker, der diese Anleitung gelesen hat, wird sich in Zukunft gerne entschließen, beim Aufsuchen eines Stoffes systematisch vorzugehen und wenn sich Gelegenheit bietet, tiefer in das System einzudringen, womit der Zweck dieser Veröffentlichung, eine Anregung zur planmäßigen, Zeit und Arbeit sparenden Benützung des BEILSTEIN's zu geben, erfüllt scheint. H. STERNBERG, Wien.

Die Azoxyverbindungen. Eine Monographie von Dr. EUGEN MÜLLER, Dozent an der Technischen Hochschule Danzig, 40 S. mit 2 Abbildungen; erschienen in der „Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge", begründet von F. B. AHRENS, herausgegeben von Professor Dr. R. PUMMERER-Erlangen. Neue Folge Heft 33. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1936. Preis RM 3.40.

In dieser Monographie werden die chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchungen über die Konstitution des Azoxybenzols und seiner Derivate zusammengefaßt, das Verhalten dieser Stoffklasse bei Oxydation, Reduktion, Nitierung, sowie bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure und Licht kurz skizziert und auf die Bedeutung dieser Verbindungen, als Vertreter der am leichtesten zugänglichen kristallin-flüssigen Substanzen hingewiesen. Der Verfasser zeigt, wie die mit Hilfe der klassischen Methoden der präparativen Chemie gewonnenen Vorstellungen über den Aufbau der Azoxyverbindungen durch die chemisch-physikalischen Untersuchungen verfeinert und vervollständigt werden. So konnte beispielsweise durch Messung des Parachor gezeigt werden, daß die Doppelbindung, die vom Stickstoff zum Sauerstoff führt, so wie in den Aminoxyden semipolarer Natur ist; durch Bestimmung des Dipolmomentes wurde der Winkel berechnet, den die beiden Phenylreste in der cis-Form einschließen und konnte entschieden werden, welcher Verbindung die cis- und welcher die trans-Konfiguration zukommt. Obwohl wir über den Aufbau der Azoxyverbindungen detaillierte und quantitative Aussagen machen können, gibt es, wie aus den Ausführungen des Verfassers hervorgeht, in dieser Stoffklasse noch mehrere Erscheinungen, die der Aufklärung bedürfen. H. STERNBERG, Wien.

Übersichtstafel der organischen Chemie mit Sachverzeichnis und Erläuterungen. Ein Repetitorium von RUDOLF PUMMERER. IV, 32 S. 4°, 2 Tafeln. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1936. Preis kartoniert RM 3.20.

Der neuartige Versuch, das bekannte Reihensystem der organischen Chemie zu einer Übersichtstafel zusammenzufassen, wobei die Formeln der wesentlichsten organischen Stoffe in systematischer Folge n e b e n e i n a n d e r erscheinen, ist dem Autor aufs beste geglückt. Diese Übersichtstafel wird sicherlich vom studierenden Chemiker gerne benützt werden, da er bei einiger Übung durch Schärfen seines Raumgedächtnisses eine schöne Übersicht über die umfangreichen Reihen und Stoffklassen und Formelbilder der organischen Chemie gewinnen wird. Ein gut angelegtes Sachverzeichnis, das auch kurze Hinweise auf Fragen theoretischer Natur nicht vermissen läßt, ermöglicht die Aufsuchung von Verbindungen. Aber auch der Nichtchemiker (Mediziner, Pharmazeut) wird in dieser kurzen Übersichtstafel manches Wissenswerte finden, zumal den neuesten Errungenschaften auf dem Gebiete der Biochemie und pharmazeutischen Chemie Rechnung getragen wurde.

Dieses kleine Repetitorium der organischen Chemie dürfte bald Eingang in die chemischen Laboratorien finden und zum beliebten Behelf der Chemiestudenten werden. REGINE KAPELLER-ADLER, Wien.

VARIA.

MIKROCHEMIE — offizielles Organ der amerikanischen „MICROCHEMICAL SOCIETY". Dem Verleger der MIKROCHEMIE ist am 12. August 1936 folgendes Schreiben zugegangen:

Gentlemen:

I am directed by the Executive Council of the Microchemical Society to inform you that the journal „MIKROCHEMIE" has been selected, by vote of the Executive Council, as the official journal of the Microchemical Society and as such to receive the reports, proceedings, etc. of the Society for publication.

Very truly yours,
FRANK SCHNEIDER, *Secretary.*

Prof. Dr. Wilhelm Böttger, Vorstand der chemischen Abteilung am physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig, beging am 2. Oktober 1936 seinen 65. Geburtstag.

Prof. Dr. A. Tschirch, früher Ordinarius der Pharmakognosie, pharmazeutischen und gerichtlichen Chemie an der Universität Bern, vollendete am 17. Oktober 1936 das 80. Lebensjahr.

Dr. techn. K. Scharrer, nichtbeamteter a.-o. Prof. für das Gesamtgebiet der Agrikulturchemie an der Technischen Hochschule München [1], wurde beauftragt, in der philosophischen Fakultät der Universität Gießen die Vertretung der neu geschaffenen Professur für Agrikulturchemie wahrzunehmen.

Dr. Fritz Feigl, Privatdozenten für anorganische Experimentalchemie und analytische Chemie an der Universität Wien, wurde der Titel eines außerordentlichen Universitätsprofessors verliehen.

Prof. Dr. Ing. Fritz Feigl, Wien, hielt auf Einladung der philosophischen Fakultät und des Schulministeriums am 19. und 20. Mai 1936 an der Karls-Universität in Prag Gastvorträge über die Themen „Anorganische und organische Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen" und „Induzierte und katalysierte Reaktionen".

Prof. Dr. J. Kisser. Der mit dem Titel eines a. o. Professors bekleidete Privatdozent Dr. JOSEF KISSER wurde zum außerordentlichen Professor für Botanik an der Hochschule für Bodenkultur in Wien ernannt.

[1] Vgl. Mikrochemie **20**, 351 (1936).

Rudolf Welharticky, Mitinhaber der Firma STARKE & KAMMERER A.-G. (WELHARTICKY & PACHNER) in Wien wird am 17. November dieses Jahres 60 Jahre alt. Wir nehmen dies zum Anlaß, auf die großen Verdienste dieses Unternehmens auf dem Gebiet des Präzisionswaagenbaues hinzuweisen, an denen Herr WELHARTICKY wesentlichen Anteil hat. Neben den Analysenwaagen, die sich durch ihre Zuverlässigkeit und Genauigkeit Eingang in zahlreiche Laboratorien des In- und Auslandes verschaffen konnten, seien besonders die mikrochemischen Waagen hervorgehoben, die in der mikrochemischen Literatur bereits mehrfach glänzend beurteilt worden sind. Einen besonderen Fortschritt stellt die Ausstattung dieser Waagen mit dem sogenannten „Zehntelmilligrammanzeiger" dar, der es ermöglicht, die Empfindlichkeit durch einen einfachen Handgriff zu wechseln, womit das zeitraubende und die Temperaturkonstanz der Waage gefährdende Suchen der richtigen Reiterstellung entfällt.

Herrn R. WELHARTICKY, der mit seinen großen Erfahrungen auf dem Gebiete des Waagenbaues und der Pflege von Präzisionswaagen den Mikrochemikern immer gern und hilfreich zur Seite stand, seien zu seinem Wiegenfeste die besten Glückwünsche entboten. Wir geben gerne der Hoffnung Ausdruck, daß seine wertvolle Mithilfe den Mikrochemikern noch viele Jahre erhalten bleiben möge.

Forschungslaboratorium. Vom Pirelli-Konzern wurde in Mailand ein Forschungslaboratorium für synthetischen Kautschuk eingerichtet.

Chemie-Ingenieur-Kongreß in London. Über den Verlauf des Ende Juni d. J. in London abgehaltenen Chemie-Ingenieur-Kongresses der Weltkraftkonferenz berichtet Universitätsprofessor Dr. H. MARK in der Wochenschrift des Niederösterreichischen Gewerbe-Vereines „Österreichische Wirtschaft".

Reichstreffen der Deutschen Chemiker in Verbindung mit der 49. Hauptversammlung des Vereines Deutscher Chemiker in München, 7. bis 11. Juli 1936. In Ergänzung unserer Notiz in Mikrochemie **20,** 354 (1936), sei aus dem umfangreichen Geschäftsberichte des Vereines der Deutschen Chemiker hervorgehoben, daß die großzügige Hilfsaktion der I. G. Farbenindustrie A.-G. aus dem Jahre 1934 auch im Berichtsjahre fortgesetzt wurde. Das genannte Großunternehmen stellte wiederum 200.000 RM für die Betreuung von stellenlosen Chemikern durch Stipendien zur Verfügung. Durch die mit Hilfe dieser Mittel erreichte Zusatzausbildung konnten bisher insgesamt 280 Chemiker im Rahmen der I. G.-Chemikerhilfe betreut werden. Auch für das Jahr 1936/37 hat die I. G. Farbenindustrie A.-G. eine Summe von 150.000 RM für die gleiche Verwendung zur Verfügung gestellt. Aus der Statistik der Chemiker und Chemiestudierenden sei erwähnt, daß die Gesamtzahl der berufstätigen Chemiker 1936 auf 12.500 gegen 11.200 im Jahre 1935 und dem Höchststand von 12.700 im Jahre 1928 geschätzt wird.

Im Rahmen des Reichstreffens fand auch die 10. Hauptversammlung der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, unter dem Vorsitz von Prof. DUDEN statt. Prof. DUDEN verwies in seiner Eröffnungsrede u. a. darauf, daß dank dem Verständnisse der Deutschen Maschinen- und

Apparateindustrie die zur Forschung auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens nötigen Mittel als MAX-BUCHNER-Forschungsstiftung bereitgestellt worden sind. Es handelt sich dabei zunächst um einen Betrag von 30.000 RM.

Für die nächste Tagung des Reichstreffens ist Frankfurt a. M. vorgesehen. Daselbst soll gleichzeitig die Jubiläumshauptversammlung des Vereines Deutscher Chemiker vom 6. bis 10. Juli 1937 sowie die Achema VIII abgehalten werden. Der Vorstand des Vereines Deutscher Chemiker, Prof. Dr. DUDEN, hat beantragt, daß im Gegensatz zur bisherigen Gepflogenheit nur über solche Fachgebiete referiert werden soll, auf welchen bemerkenswerte Leistungen vorhanden sind, und zwar durch einen oder zwei Übersichtsberichte, daß dagegen auf Einzelvorträgen weitgehend verzichtet werden soll.

12. Kongreß der Union Internationale de Chimie tagte vom 17. bis 22. August 1936 im großen Hörsaale des Kongreßhauses in Luzern.

Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Die 94. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte fand vom 20. bis 23. September 1936 in Dresden statt. Gleichzeitig tagten folgende befreundete Gesellschaften: Deutsche Chemische Gesellschaft (auswärtige Tagung, 20. September); Kolloid-Gesellschaft (XI. Hauptversammlung vom 20. bis 22. September); Mittel- und Ostdeutsche Chemiedozenten (Gautagung vom 18. bis 19. September); Deutsche Gesellschaft für gerichtliche und soziale Medizin (25. Tagung vom 17. bis 19. September).

Fachgruppe für analytische Chemie und Mikrochemie. Die Anregung der Fachgruppe für analytische Chemie des Vereines Deutscher Chemiker ist vom Vorsitzenden Prof. DUDEN genehmigt worden. Sie führt daher künftig den Namen: *Fachgruppe für analytische Chemie und Mikrochemie.*

Internationaler Verband für Materialprüfung. Der zweite internationale Kongreß des Internationalen Verbandes für Materialprüfung soll in London vom 19. bis 24. April 1937 abgehalten werden. Anfragen über den Kongreß sind an den Ehrensekretär des Kongresses, Mr. K. HEADLAM-MORLEY, zu richten, und zwar unter der Anschrift des Britischen Ausschusses: *The International Association for Testing Materials, 28 Victoria Street, London, S. W. 1.*

Die ACHEMA VIII, Ausstellung für chemisches Apparatewesen, wird anläßlich des Reichstreffens der deutschen Chemiker gleichzeitig mit der Feier des 50jährigen Bestehens des Vereins Deutscher Chemiker in Frankfurt a. M. vom 2. bis 11. Juli 1937 stattfinden. Aller Voraussicht nach wird die kommende ACHEMA ihre Vorgängerinnen an Umfang und Bedeutung übertreffen.

Der Tätigkeitsbericht 1935 der DECHEMA ist erschienen und enthält u. a. die Abschnitte „Wissenschaftliche Vorträge“ und „Mitteilungen wissenschaftlicher Fortschritte“. Es kann jedem Fachmann auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens nur empfohlen werden, diesen Bericht kennen zu lernen, der von der DECHEMA, solange die Auflage es gestattet, kostenlos gegen Einsendung des Versandportos von RM —,25 zur Verfügung gestellt wird.